Beiträge

zur

Kenntnis des Diazomethans.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doctorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Eugen Seel

aus Blieskastel (Pfalz).

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

STRASSBURG i. E.
Buchdruckerei C. & J. Gœller, Magdalenengasse 20.
1899.

Von der Fakultät angenommen den 16. Januar 1899.

Dem Andenken meines Vaters

in Dankbarkeit

gewidmet.

Nachstehende Untersuchungen wurden im chemischen Hauptlaboratorium der Universität Tübingen unter Leitung des Herrn Prof. Dr. H. Freiherrn von Pechmann ausgeführt.

Auch an dieser Stelle spreche ich meinem hochverehrten Lehrer für den mir während meines Studiums in München und Tübingen in so reichem Maasse gewährten Beistand meinen innigsten Dank aus.

Einleitung.

Als v. Pechmann im Jahre 1894 bei seinen Arbeiten über aromatische acylirte Nitrosamine[1]) auch die analogen aliphatischen Verbindungen in den Kreis der Untersuchung zog, beobachtete er beim Behandeln nitrosirter Acylderivate des Methylamins durch wässerige bezw. alcoholische Alcalien das Auftreten eines gelben Gases. Klobbie[2]) hatte eine ähnliche Beobachtung schon 1890 am Nitrosomethylurethan gemacht, dieselbe aber nicht weiter verfolgt und augenscheinlich nicht in ihrer Bedeutung erkannt.

v. Pechmann fand bei der Untersuchung des gelben Gases, dass es zu einer gelben Flüssigkeit, die bei ca. 0° siedet, condensirt werden kann, schon mit Aetherdämpfen flüchtig ist und demselben eine gelbe Farbe verleiht; dass diese gelbe ätherische Lösung auf Zusatz einer ätherischen Jodlösung sofort unter lebhafter Stickstoffentwicklung entfärbt wird, wobei sich Jodmethylen bildet; dass auf Zusatz von Wasser unter denselben Erscheinungen Methylalcohol entsteht; dass

[1]) Ber. 27, 651.

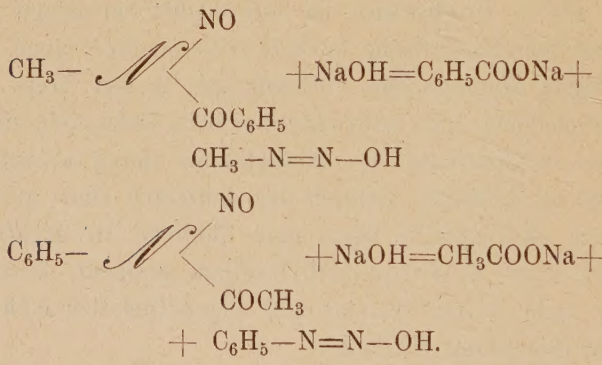
[2]) Rec. 9, 146.

mit Natrium-Amalgam Reduction zu Methylhydrazin erfolgt; dass anorganische und organische Säuren in ihre Methylester verwandelt werden. Alle diese Eigenschaften und zahlreiche andere Beobachtungen liessen keinen Zweifel darüber, dass in dem gelben Gase das langesuchte

„*Diazomethan*"

gefunden war.

Hiernach verläuft die Reaktion bei der Bildung des Diazomethans durch Verseifen nitrosirter Acyl-Derivate des Methylamins ähnlich wie bei der Entstehung von Diazobenzol aus nitrosirten Acylderivaten des Phenylamins [1]) nach den Gleichungen:



Unter der Voraussetzung, dass das Diazomethan eine dem Diazobenzol analoge Constitution besitzt, müsste ihm demnach die Formel

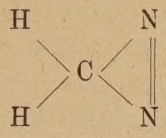
$$CH_3—N=N—OH$$

zukommen. Hiermit steht aber die Flüchtigkeit der Verbindung in Widerspruch. Ferner zeigt sie mit dem von Curtius [2]) 1883 entdeckten Diazoessigester die grösste Aehnlichkeit und es kann — obwohl nicht ana-

[1]) Bamberger. Ber. 27, 915.

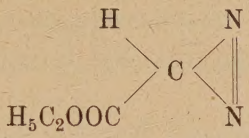
[2]) Journal f. prakt. Chemie, 38, 396.

lysirt — kein Zweifel sein, dass sie die Muttersubstanz jenes Esters ist, aus dem eigentlichen Diazomethan durch Austritt von Wasser entsteht und die Constitution



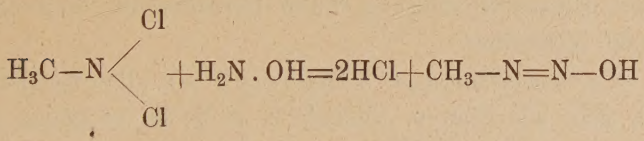
besitzt.

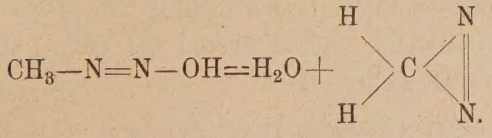
Mit der Entdeckung des Diazomethans ist auch die Frage über die Constitution des Diazoessigesters endgültig erledigt und die Formel:



bewiesen.

Für die Constitution des Diazomethans spricht auch die Bildungsweise desselben, welche Bamberger [1]) zwei Jahre später aufgefunden hat, und zwar durch Oximirung des Dichlormethylamins mittelst Hydroxylamin nach folgenden Gleichungen:

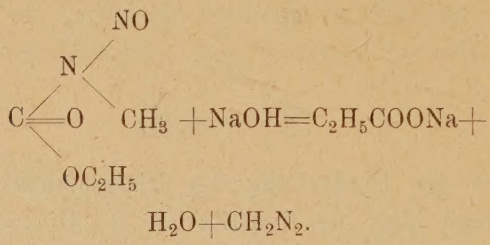




Zur Darstellung des Diazomethans eignet sich wegen der schlechten Ausbeute weder die von Bamberger angegebene Reaktion noch die zuerst beobachtete Bildung aus Nitrosobenzoylmethan, sondern wie v. Pech-

[1]) Ber. 28, 1682.

mann [1]) angegeben hat, nur das eingangs erwähnte Nitrosomethylurethan, wobei die Reaktion nach folgender Gleichung verläuft:



$$H_2O + CH_2N_2.$$

Bekanntlich zeichnet sich das Diazomethan durch ausserordentliche Reaktionsfähigkeit aus. Dabei lässt sich sein Verhalten von drei Gesichtspunkten aus betrachten:

1. *Gegen Halogene:* Wie Diazoessigester z. B. durch Jod unter Abspaltung von Stickstoff in Dijodessigester übergeht, so liefert Diazomethan unter denselben Umständen Stickstoff und Methylenjodid:

$$CH_2N_2 + J_2 = CH_2J_2 + N_2.$$

Auf Grund dieser Reaktion lässt sich der Gehalt einer Diazomethanlösung durch Titration mit Jodlösung leicht feststellen.

2. *Diazomethan wirkt methylirend* [2]*):* Mit allen Körpern, die sich, wie Säuren, Phenole u. s. w. leicht genug in ihre Jonen spalten lassen, reagirt es unter Abgabe seines Stickstoffes und Eintreten der $CH_2<$ Gruppe in das saure Molekül z. B.

$$HCl + CH_2N_2 = CH_3Cl + N_2$$
$$CH_3COOH + CH_2N_2 = CH_3COOCH_3 + N_2.$$

Dagegen tritt es z. B. mit Aceton, Malonsäureester, Essigester nicht in Reaktion. Wenn eine von Diazo-

[1]) Ber. 28, 855.

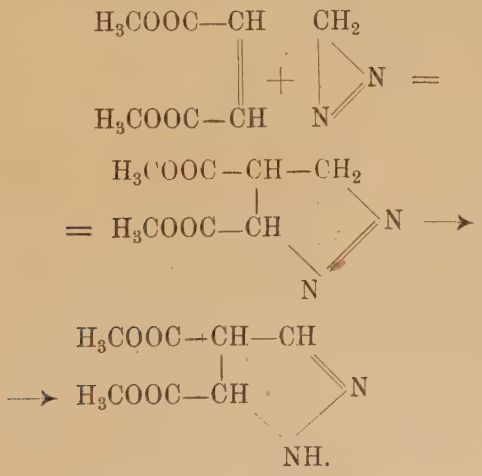
[2]) Ber. 28, 855.

methan angreifbare Verbindung tautomer reagieren kann, so entsteht als Reaktionsprodukt fast ausschliesslich der Sauerstoffäther, wo dies überhaupt möglich ist [1]), so dass also diejenige Form, welche die stärkeren sauren Eigenschaften besitzt, mit Vorliebe angegriffen wird. Auch Basen z. B. Toluidin werden methyliert.

3. *Diazomethan wirkt addirend:* Aehnlich wie Diazoessigester lagert sich das Diazomethan an ungesättigte Verbindungen an unter Bildung von wohlcharakterisirten Additiontprodukten, welche einen Diazolring oder bei S-haltigen Körpern einen Thiobiazolring enthalten.

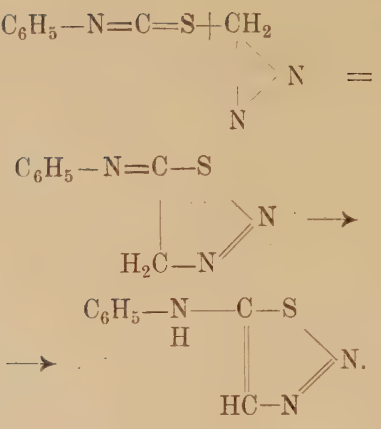
So entsteht z. B. aus:

a. *Fumarsäureester* der Dihydropyrazoldicarbonsäureester [2]) nach der Gleichung:

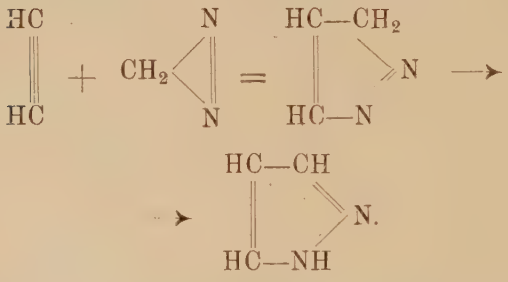


b. Aus *Phenylsenfoel* = Phenylamidothiobiazol [3]) nach der Gleichung:

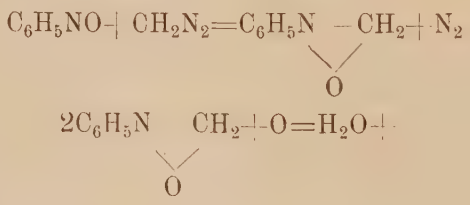
[1]) Ber. 28, 1624.
[2]) Ber. 27, 1890.
[3]) Ber. 29, 2588.



c. Auf analoge Weise entsteht aus *Acetylen* Pyrazol[1]):

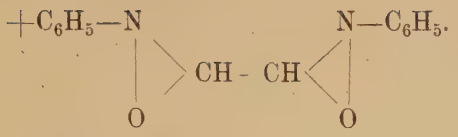


d) Mit der an Kohlenstoff gebundenen *Nitroso-Gruppe* dagegen reagirt Diazomethan bei gleichzeitiger Stickstoffabspaltung zunächst auch noch addirend, aber der vorhandene Nitrosokörper wirkt sofort oxydirend auf das entstandene Additionsprodukt ein, wobei sogenannte N-glyoximaether[2]) entstehen, z. B.



[1]) Ber. 31, 2950.

[2]) Ber. 30, 2871.



e. Ueber das Verhalten gegen gewisse Nitrokörper, siehe Heincke, Berichte 31, 1395, sowie dessen Inaug.-Diss., Tübingen, 1898, „Ueber die Einwirkung von Diazomethan auf einige Nitroverbindungen".

Von den Nitrosoverbindungen ist bis jetzt nur das Verhalten von Nitrosobenzol und Nitrosodimethylanilin gegen Diazomethan aufgeklärt worden; ich habe *Nitrosophenol* und die drei isomeren *Nitrosonaphthole* auf Diazomethan einwirken lassen und deren Reaktionsprodukte untersucht. Da diese Körper, wie gegen andere Reagentien, sich auch gegen Diazomethan teils als echte Nitrosokörper, teils als Oxime verhalten, so wurde noch das Verhalten anderer *Oxime* wie Benzaldoxim, Isonitrosoacetophenon und ähnlicher Verbindungen in den Bereich der Untersuchung gezogen. Dieselbe bildet den *ersten Teil* dieser Arbeit. Im *zweiten Teile* soll festgestellt werden, ob und wie Diazomethan mit *Benzochinon* und den *Naphtochinonen* reagirt.

I. Teil

Ueber die Einwirkung von Diazomethan auf aromatische Nitroso- und Isonitrosoverbindungen und das Verhalten des Nitrosophenols gegen Jodmethyl und Kali.

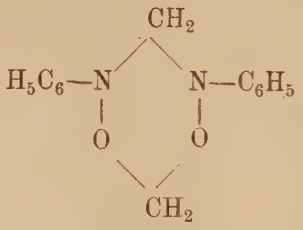
Theoretisches.

In seiner Dissertation über Diazomethan hat A. Nold [1]) angegeben, dass chinoide aromatische Körper, wie Nitrosophenol und Nitrosodimethylanilin bei Zimmertemperatur unter lebhafter Stickstoffentwickelung auf Diazomethan einwirken, und dass sich sofort rotbraune Nädelchen des Reaktionsproduktes abscheiden. In beiden Fällen sollte die Einwirkung ähnlich verlaufen und Nitrosophenol zu einem schwach sauren, die Nitrosobase zu einem basischen Körper führen.

Dieses sowohl wie der Umstand, dass Nitrosobenzol mit Diazomethan unter denselben Bedingungen einen neutralen Körper liefert, deutet darauf hin, dass die Nitrosogruppe an der Reaktion beteiligt ist. Den aus Nitrosobenzol und Diazomethan erhaltenen Körper hat

[1]) Ueber Diazomethan. Inaug.-Diss., Tübingen, 1897.

A. Nold näher untersucht und denselben in seiner Dissertation als ein Formaldehydderivat des Phenylhydroxylamins angesehen und sich der in einer kurzen, in der „Vierteljahresschrift der naturforschenden Gesellschaft“ in Zürich [1]) befindlichen Mitteilung ausgesprochenen Auffassung E. Bambergers über die Constitution dieser Verbindung, die Letzterer auch aus Formaldehyd und Phenylhydroxylamin erhalten hat, angeschlossen. Soviel Wahrscheinlichkeit auch nun im ersten Augenblick diese Formel

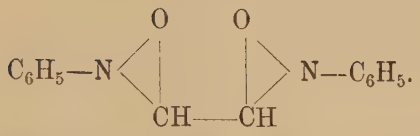


für sich hat, und ihre Bestätigung durch die verhältnismässig glatte Bildungsweise des Körpers aus Phenylhydroxylamin und Formaldehyd zu finden scheint, so hat sie sich doch durch die Untersuchungen von v. Pechmann [2]) und W. Schmitz [3]) als unhaltbar erwiesen. Letzteren ist es auf Grund umfangreichen experimentellen Materials gelungen, nachzuweisen, dass die von Nold aus Diazomethan und Nitrosobenzol erhaltene Verbindung zwar identisch ist mit dem von Bamberger aus Formaldehyd und Phenylhyroxylanim erhaltenem Körper, dass dieser aber kein Derivat des Formaldehyds, sondern ein Derivat des Glyoxals ist. Sie stellten denselben nämlich aus Glyoxal und Phenylhydroxylamin dar, erklärten seinen Bildungsmechanismus aus Nitrosobenzol und Diazomethan und bezeichneten ihn als „Glyoxim-N-phenylaether“ von der Formel:

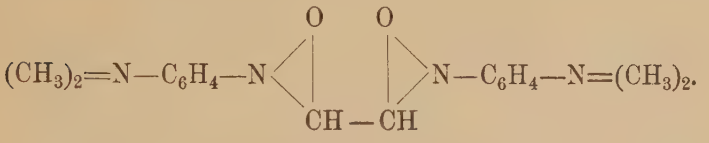
[1]) 1896, 178.

[2]) Ber. 30, 2761 und 2871.

[3]) Inaug.-Diss., Tübingen, 1898.



Dieselben zeigten ferner, dass die Verbindung aus Nitrosodimethylanilin und Diazomethan [1]) das Analogon des Obigen ist, nämlich ein Tetramethyldiamidoglyoxim-N-phenylaether von der Formel:



Während Schmitz mit obigen Untersuchungen des aus Nitrosobenzol erhaltenen neutralen Körpers und des aus Nitrosodimethylanilin erhaltenen basischen Körpers beschäftigt war, wurde von mir die Untersuchung der aus Nitrosophenol entstehenden sauren Verbindung ausgeführt. Es war zu erwarten, dass die Reaktion dabei ähnlich verläuft wie bei Nitrosodimethylanilin; dagegen zeigte sich, dass von dem angewandten Nitrosophenol nur etwa 10 % in diesem Sinne reagiren und in ein Glyoxalderivat umgewandelt werden, während gleichzeitig eine zweite Reaktion stattfindet, die darin besteht, dass das Nitrosophenol in seiner Oximform — als Chinonoxim — einfach methylirt und in den Chinonoximmethylaeter von Bridge [2]) verwandelt wird.

Bemerkenswert ist, dass der quantitative Verlauf der beiden Reaktionen ganz verschieden ist, so dass die eine, bei welcher der Körper als Oxim reagirt, als die Hauptreaktion, die andere, wobei er sich als Nitrosokörper verhält, als Nebenreaktion zu bezeichnen ist.

[1]) Ber. 31, 293 und Diss. Tübingen, 1898.

[2]) Ann. 277, 84.

Was die Constitution des Nitrosophenols, resp. dessen Auffassung als Chinonoxim betrifft, so kann, da die erwähnten Reaktionen in verdünnter ätherischer Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur stattfinden, kaum eine Entscheidung für die eine oder die andere Formel getroffen werden, und es erscheint mir daher im Gegensatz zu Bridge (loc. cit.) die Oximformel nicht ausschliesslich den Vorrang zu verdienen, sondern es ist auch die Nitrosoformel zu berücksichtigen. Aus dem Verhalten von Nitroso-, resp. Isonitrosoverbindungen gegen Diazomethan und daraus, ob dabei ein N-Glyoximäther oder ein Oximäther oder beide entstehen, muss sich ein Schluss auf die Constitution jener Substanzen ergeben.

Die Untersuchung wurde daher auf einige dem Nitrosophenol ähnliche Körper, wie die Nitrosonaphtole und auf reine Oxime, wie die Benzaldoxime, Chinondioxime, Nitrosoacetophenon und Nitrosodibenzoylmethan ausgedehnt.

Die drei Nitrosonaphtole zeigen merkwürdigerweise gegen Diazomethan ein von dem Nitrosophenol verschiedenes Verhalten, insofern sie ausschliesslich in der Oximform reagiren und nur die entsprechenden Sauerstoffäther und keine Glyoxim-N-Aether liefern. Sie verhalten sich demnach ebenso wie die von mir untersuchten Isonitrosoverbindungen, welche je nach der sauren Natur ihrer Isonitrosogruppe mehr oder weniger vollständig methylirt wurden.

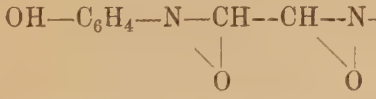
Es wurde dabei die von v. Pechmann [1]) aufgestellte Regel bestätigt, dass relativ saure Körper sofort, schwächer saure dagegen nur sehr langsam durch Diazomethan methylirt werden.

[1]) Ber. 28, 1624.

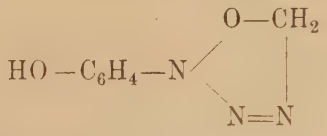
Constitution der neuen Verbindungen.

Aus Nitrosophenol entstehen nach dem Vorstehenden unter der Einwirkung von Diazomethan zwei Körper:

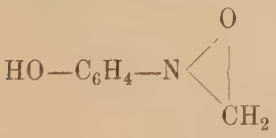
Die Natur des Einen ist durch seine Identität mit dem Chinonoximmethyläther festgelegt. Ueber die Constitution des Anderen kann, nach der Analogie mit den Verbindungen aus Nitrosobenzol und Nitrosodimethylanilin ebenfalls kein Zweifel bestehen. Er ist aufzufassen als *p. Dioxy-Glyoxim-N-phenyläther.*



Sein Bildungsmechanismus muss jedenfalls ziemlich complicirt sein. Die beim Zusammentreffen der Componenten vorübergehend auftretende Braunfärbung der Reaktionsflüssigkeit und die Beobachtung, dass die Abspaltung des Stickstoffs nicht unmittelbar beginnt, deuten darauf hin, dass zunächst ein Additionsprodukt, vielleicht:

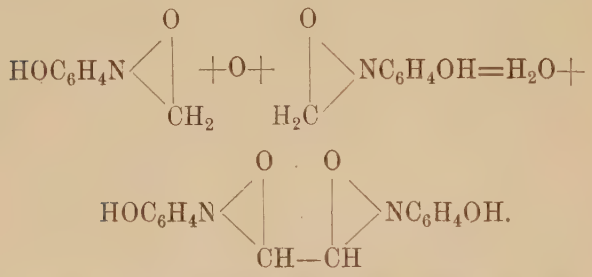


entsteht, welches unter Stickstoffverlust in:



übergeht.

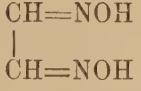
Es wurde ferner beobachtet, dass bei Anwendung molekularer Mengen Nitrosophenol und Diazomethan letzteres nicht vollkommen verbraucht wird und auf Zusatz von mehr Nitrosophenol noch Reaktion eintritt; diess lässt darauf schliessen, dass ein Teil des angewandten Nitrosophenols als Oxydationsmittel auf jenes Methylenderivat wirkt, wodurch zwei Moleküle desselben unter Wasserabspaltung zusammentreten nach folgender Gleichung:



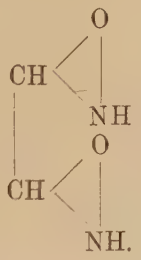
Hiernach ist anzunehmen, dass dabei das als Oxydationsmittel dienende Nitrosophenol entweder zu dem noch nicht bekannten Oxyphenylhydroxylamin oder zu Amidophenol reduzirt wird, was wegen der zu geringen Mengen (4,5 gr. Nitrosophenol liefern nur 0,5 gr. des p. Dioxy-Glyoxim-N-phenyläthers) nachzuweisen nicht möglich war. Doch gewinnt diese Annahme an Wahrscheinlichkeit durch die Untersuchungen von v. Pechmann [1]) über den Glyoxim-N-phenyläther aus Diazomethan und Nitrosobenzol, wo 2 Moleküle Diazomethan 4 Moleküle Nitrosobenzol verbrauchten und 50 % des Glyoximäthers neben Phenylhydroxylamin entstanden, welches schliesslich mit einem weiteren Molekül Nitrosobenzol zu Azoxybenzol zusammentrat.

[1]) Ber. 30, 2875.

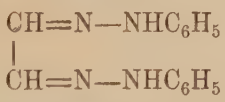
Der p-Dioxy-Glyoxim-N-phenyläther ist demnach anzusehen als ein Oxyphenyläther des neben dem bekannten Glyoxim



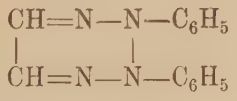
noch möglichen zweiten unbekannten Dioxims des Glyoxals von der Constitution:



Er bildet rote, in Alkalien lösliche Nadeln, welche das allgemeine Verhalten der Glyoximäther zeigen, durch verdünnte Säuren leicht gespalten werden und bei der Spaltung mit Phenylhydrazin-Glyoxalosazon



liefern, welches durch Oxydation in Glyoxalasotetrazon

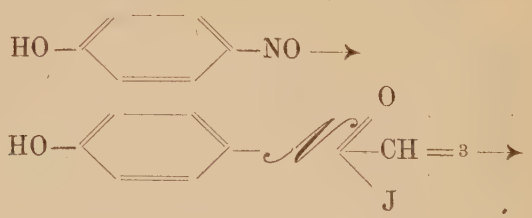


übergeht.

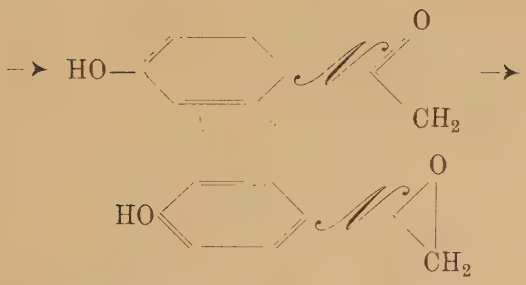
Als zweites Spaltungsprodukt — mittelst verdünnter Säure — muss zweifellos Oxy-Phenylhydroxylamin resp. durch Umlagerung daraus ein Amidodioxybenzol entstanden sein, welches aber bei der Schwierigkeit grössere Mengen darzustellen, nicht identifizirt werden konnte.

ter Meer[1]) beschrieb im Jahre 1875 eine Verbindung, die er bei der Einwirkung von Jodmethyl und Kali auf Nitrosophenol erhalten, aber nicht weiter untersucht hat.

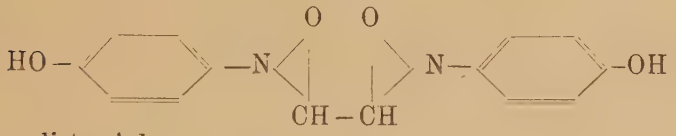
Bridge[2]) zeigte im Jahre 1893, dass diese Verbindung dabei gleichzeitig mit Chinonoximmethyläther entsteht, und fasste sie auf Grund seiner Analysen als ein Polymeres jenes Aethers auf, ohne weitere Angaben über ihre Constitution zu machen. Die Untersuchung der auf diese Weise erhaltenen Verbindung hat nun ergeben, dass sie identisch ist mit dem p-Dioxy-Glyoxim-N-Phenyläther aus Nitrosophenol und Diazomethan; namentlich wurde ermittelt, dass sie bei der Spaltung mit Phenylhydrazin ebenfalls Glyoxalosazon liefert, welches durch Behandlung mit Dichromat und Essigsäure in Glyoxalosotetrazon übergeht. Ueber den Mechanismus dieser merkwürdigen Reaktion, welche auf eine Oxydation von Jodmethyl zu Glyoxal hinauskommt, können bis jetzt nur Vermutungen angestellt werden. Jedenfalls reagirt Nitrosophenol gegen Kali und Jodmethyl ebenfalls sowohl nach der Oxim- als nach der Nitroso-Formel; im ersten Falle wird Chinonoximmethyläther gebildet, im zweiten entsteht vielleicht zunächst ein Additionsprodukt mit Jodmethyl, welches Jodwasserstoff abgibt, sich dann umlagert:



[1]) Ber. 8, 625.
[2]) Ann. 277, 87.

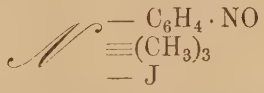


und endlich durch Nitrosophenol zu:

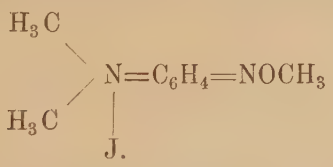


oxydirt wird.

Nitrosodimethylanilin liefert, wie Schmitz [1]) gezeigt hat, durch Jodmethyl und Kali keinen Oximäther. Wohl konnte Schmitz ein Additionsprodukt von Nitrosodimethylanilin und Jodmethyl isolieren, das er als



d. i. p. Nitrosophenyltrimethylammoniumjodid bezw.



d. i. Nitrosodimethylanilinpseudojodmethylat auffasste, was auch gleichzeitig Knorr [2]) beobachtet hat.

---

[1]) Diss. Tübingen, 1898.

[2]) Ber. 30, 935.

Wie bereits erwähnt, reagirten die andern dem Nitrosophenol ähnlichen Nitrosoverbindungen, wie die Nitrosonaphtole, nur in ihrer tautomeren Oximform unter Bildung der entsprechenden Methyläther.

Ein dem p. Dioxy-Glyoxim-N-phenyläther analoger p. Dioxy-Glyoxim-N-naphtyläther ist dabei nicht entstanden. Andere Oxime, wie Chinondioxim und die beiden stereo-isomeren Benzaldoxime lieferten nur äusserst geringe Mengen Methyläther; etwas mehr entstand aus Nitrosoacetophenon und am meisten aus Nitrosodibenzoylmethan.

An der Constitution dieser Methyläther ist wohl nicht zu zweifeln, da dieselben grösstenteils schon früher mittelst Jodmethyl und Kali erhalten worden waren; der bis jetzt noch nicht bekannte Methyläther des Nitrosodibenzoylmethans wurde zur Controlle mit Jodmethyl und Natriummethylat dargestellt und stimmte mit dem mittelst Diazomethan gewonnenen Methyläther in Bezug auf seinen Schmelzpunkt und die andern Eigenschaften vollständig überein.

Der Mechanismus der Esterifizirung der Oxime durch Diazomethan ist zweifellos der nämliche, wie bei den Säuren [1]); der quantitative Verlauf der Esterifizierung der vorgenannten Oxime deutet darauf hin, dass, wie es die Reihe

[1]) Ber. 31, 502.

C_6H_5—CH=NOH

C_6H_5—CO—CH=NOH

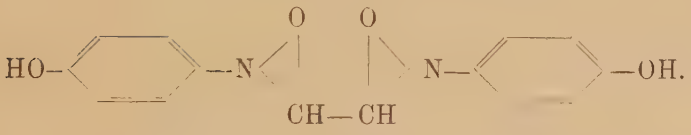
C_6H_5—CO
C=NOH
C_6H_5—CO

erkennen lässt, der saure Charakter der Oximgruppe durch die an das Oximkohlenstoffatom gebundene saure Gruppe erhöht wird.

Experimentelles.

Einwirkung von Diazomethan auf Nitrosophenol.

1. p. Dioxy-Glyoxim-N-phenyläther.



Trägt man fein gepulvertes oder in Aether gelöstes reines Nitrosophenol allmählich in ätherisches Diazomethan ein, so beginnt alsbald eine lebhafte Stickstoffentwicklung, welche nachlässt, wenn auf Diazomethan aus 10 ccm. Nitrosomethylurethan [1]) ungefähr 5 gr. (= etwas mehr als die molekulare Menge) Nitrosophenol verbraucht sind.

[1]) Ber. 28, 856. Mehr als 10 ccm. Nitrosomethylurethan auf einmal zu Diazomethan zu verarbeiten ist nicht ratsam, da die Ausbeute an letzterem geringer wird; doch kann ein Kolben hinter einander dreimal ohne wahrnehmbare Abnahme an Diazomethan zur Destillation benutzt werden. 10 ccm. Nitrosomethylurethan, gelöst in völlig wasserfreiem Aether liefern 1,8—2,0 gr. Diazomethan = 50 % der theoretischen Menge.

Der Prozess geht unter schwacher Erwärmung vor sich, die durch Einstellen des Gefässes in kaltes Wasser gelindert wird. Gleichzeitig entsteht ein dunkelroter, krystallinischer Niederschlag, dessen Menge nach dem Abfiltriren, Waschen mit Aether, um von unverändertem Nitrosophenol zu befreien, und Trocknen ca. 0,5—0,7 gr. beträgt. In ätherischem Filtrat befindet sich Chinonoximmethyläther (s. u.).

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser und den üblichen organischen Solventien; von Phenol wird sie mit roter Farbe aufgenommen und daraus durch Alcohol und Aether allmählich in roten Nädelchen abgeschieden.

Unlöslich in verdünnten Säuren; in Natronlauge und Ammoniak löst sie sich mit roter Farbe, verdünnte Säuren, auch Kohlensäure fällen daraus die unveränderte Substanz wieder aus. Von warmer concentrirter Salpetersäure wird sie gelöst unter Bildung von 1, 2, 4 Dinitrophenol (Schmelzpunkt 114°). Beim Kochen mit Schwefelsäure und Dichromat tritt Chinongeruch auf.

Mit Zinn und Salzsäure findet Reduktion und Spaltung statt. Verhalten gegen verdünnte Säuren und Phenylhydrazin s. u. Die Lösung in Phenol gibt mit reiner Schwefelsäure erwärmt, mit Wasser verdünnt und mit Kalilauge übersättigt zwar vorübergehend eine bläuliche Färbung, die aber nicht identisch ist mit dem intensiven Blau der Liebermann'schen Reaktion.

Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen tritt bei 210° Dunkelfärbung, bei 250° Zersetzung ein.

0,1435 gr. (aus Phenol umkrystallisirt) geben 0,326 gr. CO_2 und 0,0675 gr. H_2O.

0,1865 gr. (aus Phenol umkrystallisirt) geben 0,4185 gr. CO_2 und 0,088 gr. H_2O.

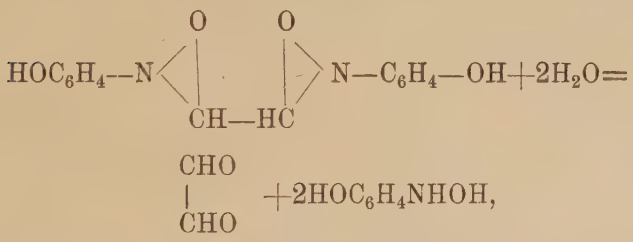
0,184 gr. (aus Phenol umkrystallisirt) geben 17,4 ccm. Stickgas bei 18° und 735 mm. Druck.

Für die Formel: $C_{14}H_{12}N_2O_4$:

Berechnet:	Gefunden:
C: 61,8	61,5 und 61,2 %
H: 4,4	5,2 „ 5,2 %
N: 10,3	10,5 %.

Spaltung durch verdünnte Säuren.

Nach Analogie des Verhaltens des Glyoxim-N-phenyläthers gegen verdünnte Säuren war zu erwarten, dass die Verbindung dadurch gespalten wird in Glyoxal und p. Oxyphenylhydroxylamin nach der Gleichung:



welch Letzteres unter den Bedingungen seiner Entstehung in ein Amidodioxybenzol umgelagert wird. Die Spaltung wurde sowohl mit verdünnter Schwefelsäure als auch mit verdünnter Salzsäure versucht und ging am besten mit letzterer in folgender Weise vor sich:

1 gr. des p. Dioxy-Glyoxim-N-phenyläthers wurde mit ca. 50 gr. 5 % Salzsäure am Rückflusskühler langsam erwärmt, wobei er sich allmählich unter Zersetzung löste; es entstand eine homogene Flüssigkeit, die dann noch eine Stunde am Rückflusskühler gekocht wurde. Nach dem Erkalten wurde sie mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und wieder bis zur Hälfte des Vo-

lumens in eine Vorlage abdestillirt, um eventuell auftretende flüchtige Spaltungsprodukte nachzuweisen.

In der That enthielt das Destillat Spuren von Formaldehyd und Ameisensäure. Jedoch sind dies lediglich Nebenprodukte, indem in dem Rückstand relativ grosse Mengen von *Glyoxal* nachgewiesen werden konnten.

Ferner wurden aus dem Rückstande durch Neutralisieren mit Soda und Extrahieren mit Aether geringe Mengen eines Amidophenols gewonnen, welches jedoch aus Mangel an Material nicht identifizirt werden konnte.

Spaltung durch Phenylhydrazin.

Die doppelte Gewichtsmenge Phenylhydrazin wurde mit dem, in der 15fachen Menge 50 % Essigsäure gelöstem p. Dioxyglyoxim-N-phenyläther so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis die ursprünglich rote Farbe in gelbbraun umgeschlagen war. Nach dem Erkalten fielen dichte gelbe Flocken aus, welche nach öfterem Umkrystallisieren aus verdünntem Alcohol goldgelbe, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 178° darstellten.

Besser erhält man dieses Hydrazon noch, wenn man 2 gr. p. Dioxy-Glyoxim-N-phenyläther mit 50 gr. Alcohol, in welchem 3 gr. Phenylhydrazin gelöst sind, mit 5 gr. Eisessig kurze Zeit bis zur Lösung kocht, dann in viel Wasser giesst und die ausgefallene honiggelbe Masse rasch absaugt und mehrere Male aus verdünntem Alcohol umkrystallisiert. Ausbeute ca. 2 gr.

0,197 gr. lieferten 0,505 gr. CO_2 und 0,1165 gr. H_2O.

0,2116 gr. lieferten 0,557 gr. CO_2 und 0,126 gr. H_2O.

0,1475 gr. lieferten 31,2 ccm. Stickgas bei 22° und 737 mm. Druck.

Für die Formel $C_{14}H_{14}N_4$:

Berechnet:	Gefunden:
C: 70,6	69,9 und 70,3 %
H: 5,9	6,7 „ 6,4 %
N: 23,5	22,3 %.

Der Körper ist demnach das *Osazon des Glyoxals* und gibt die Hydrazon-Reaktion: „Rotfärbung mit concentrirter Schwefelsäure und Dichromat"; durch Oxydation mit Dichromat in essigsauerer Lösung entsteht *Glyoxalosotetrazon.* Man erhält die beste Ausbeute an letzterem, wenn man im Verhältnis von 5 T. Osazon mit 25 T. Wasser, welche 4 T. Kaliumbichromat gelöst enthalten, übergiesst und dann nach Zusatz von 4 T. Eisessig auf dem Wasserbade solange erwärmt, bis Schäumung eintritt. Dann wird in Wasser gegossen, abgesaugt und aus absolutem Alcohol umkrystallisiert. Rhombische, dunkelviolette Blättchen vom Schmelzpunkt 152°.

2. Chinonoximmethyläther.

Die bei der Darstellung des p. Dioxy-Glyoxim-N-phenyläthers nach dem Abfiltrieren desselben zurückbleibende ätherische Lösung, welche den Chinonoximmethyläther enthält, wurde zur Isolierung desselben auf folgende Weise behandelt: Die durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge von sauren Bestandteilen befreite Lösung wurde getrocknet, filtriert und durch Abdestillieren des Aethers auf ein kleines Volumen eingeengt.

Die sich ausscheidenden Krystalle wurden aus kochendem Ligroin unter Anwendung von etwas Tier-

kohle gereinigt und umkrystallisiert; es schieden sich schön gelbe Nadeln aus, die erst nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Ligroin konstant bei 82,5—83° schmolzen. Ausbeute ca. 2 gr.

Der Körper besitzt einen starken, angenehm aromatischen Geruch und ist mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig; wenn nicht ganz rein, zersetzt er sich schnell und färbt sich zuerst grün, dann dunkelbraun; er löst sich in allen organischen Lösungsmitteln und in heissem Wasser, auch in geringer Menge in kaltem Wasser.

Nach allen diesen Eigenschaften ist der Körper identisch mit dem von Bridge [1]) beschriebenen Chinonoximmethyläther, was auch durch einen unmittelbaren Vergleich bestätigt wurde.

Einwirkung von Jodmethyl und Kali sowie von Jodmethyl und Natriummethylat auf Nitrosophenol.

Nach ter Meer [2]) wurde die gelinde erwärmte Lösung von 2 gr. Nitrosophenol und 1 gr. Kalihydrat in Alkohol mit Jodmethyl im geringen Ueberschuss versetzt. Die Farbe der Lösung wurde bald heller, schliesslich gelblich rot. Am andern Tage hatten sich lange, rote Nadeln abgeschieden, die sich bei der nähern Untersuchung als *p. Dioxy-Glyoxim-N-phenyläther* erwiesen; das Filtrat enthielt *Chinonoximmethyläther*. Nach Bridge (l. c.) wurden 3,5 gr. einer 10 % Natrium-

[1]) Ann. 277, 86.

[2]) Ber. 8, 625.

methylatlösung mit 2 gr. Nitrosophenol, gelöst in Methylalkohol, vermischt und mit Jodmethyl im Ueberschuss (ca. 2 gr.) gelinde erwärmt.

Die Lösung wechselte dabei ihre Farbe von braun zu rot und schied meistens schon gleichzeitig dunkelrote Nadeln ab. Diese Ausscheidung der roten Nadeln war jedoch auch bei mehreren Versuchen erst nach 1—2 Tagen zu bemerken.

Die Ausbeute betrug ca. 0,4 gr. = 20 % des angewandten Nitrosophenols.

Mehr als 2 gr. Nitrosophenol auf einmal zu verarbeiten, erschien nicht ratsam, da bei Anwendung von 3,4 oder gar 5 gr. Nitrosophenol nur selten eine Abscheidung roter Nadeln stattfand.

Die nähere Untersuchung der nach den Methoden von ter Meer und Bridge erhaltenen roten Krystalle ergab, dass dieselben identisch sind mit dem aus Diazomethan und Nitrosophenol dargestellten *p. Dioxy-Glyoxim-N-phenyläther*. Sie zeigten alle charakteristischen Eigenschaften desselben und lieferten mit Phenylhydrazin *Glyoxalosazon*, welches durch Oxydation mit Dichromat und Essigsäure in *Glyoxalosotetrazon* übergeführt wurde.

Das alcoholische Filtrat der roten Krystalle wurde in viel Wasser gegossen und mit Ligroin extrahirt; nach dem Trocknen und Einengen der Lösung wurde der *Chinonoximmethyläther* in schön gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 83° erhalten.

Bridge, der den p.-Dioxy-Glyoxim-N-phenyläther 1893 auf diese Weise bei der Darstellung des Chinonoximmethyläthers gewonnen hatte, fasste denselben, wie schon angeführt, auf Grund seiner Analysen als ein Polymeres jenes Aethers auf, ohne weitere Angaben über seine Constitution zu machen.

Eine Nebeneinanderstellung meiner und der von Bridge erhaltenen analytischen Resultate zeigt, dass die letzteren: Gefunden von Bridge: C : 61,4 %; H : 5,2 %; N : 10,05 %; ebensogut mit der Formel des p. Dioxy-Glyoxim-N-phenyläthers = $C_{14}H_{12}O_4N_2$,

Berechnet:	Gefunden:
C = 61,8	C = 61,9; 61,2
H = 4,4	H = 5,2; 5,2
N = 10,3	N = 10,5

als mit der Formel eines polymeren Chinonoximmethyläthers = $(C_7H_7NO_2)x$,

Berechnet:

C = 61,35 %;
H = 5,1 %;
N = 10,25 %;

übereinstimmen.

Einwirkung von Diazomethan auf Nitrosonaphtole.

Es wurden die drei bekannten Nitrosonaphtole und zwar α Nitroso = α Naphtol, α Nitroso = β Naphtol und β Nitroso = α Naphtol der Einwirkung von Diazomethan unterworfen. In keinem Fall entstand ein Glyoxim-N-Naphtyläther. Die zweite Verbindung wurde zum Teil methyliert, die beiden übrigen Körper dagegen nur sehr wenig angegriffen.

Während eine ätherische Nitrosophenollösung durch Diazomethan fast unmittelbar gefällt wird, entsteht bei Vermischung von ätherischer Nitrosonaphtollösung mit Diazomethan kein Niederschlag. Die Mischung wurde daher am Rückflusskühler einige Zeit auf dem Wasser-

bade gelinde erwärmt, erkalten und über Nacht stehen gelassen. Am folgenden Tage hatten sich einige gelbbraune Krystalle abgeschieden, die abfiltriert und zweimal aus Alkohol umkrystallisiert durch ihren Schmelzpunkt = 106° als unverändert gebliebenes α Nitroso = β Naphtol erkannt wurden.

Das ätherische Filtrat wurde mit verdünnter Natronlauge im Scheidetrichter gewaschen, bis auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure kein Nitrosonaphtol mehr ausfiel; dann wurde die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen, mit Tierkohle einige Zeit erwärmt, filtriert und mit schwefelsaurem Natron von Wasser befreit. Nach dem Abfiltrieren und teilweisen Verdunsten des Aethers krystallisierten rotgelbe Nadeln aus, die durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol und schliesslich aus heissem Ligroin gelbgrün bis gelb wurden und konstant bei 74—75° schmolzen.

Der so gewonnene Körper löste sich leicht in Alkohol, Benzol und Aether, schwer in heissem Wasser, in kaltem Wasser fast gar nicht, ziemlich leicht in heissem Ligroin, wenig in kaltem Ligroin. In concentrierter Schwefelsäure löste er sich mit tiefroter Farbe auf.

Durch Uebereinstimmung dieser Eigenschaften mit dem von Ilinski[1]) durch Methyliren mit Jodmethyl erhaltenen Körper wurde er als der *Methyläther des α Nitroso = β Naphtols* erkannt. Die Ausbeute betrug nur ca. 0,5 gr. Methyläther aus 7 gr. angewandten β Naphtochinon = α Oxims und Diazomethan aus 10 ccm. Nitrosomethylurethan.

Das unzersetzt gebliebene α Nitroso = β Naphtol wurde fast vollständig aus der Natronlauge durch Ver-

[1]) Ber. 17, 2588.

setzen mit verdünnter Schwefelsäure wieder gewonnen. Auf die gleiche Weise wurde α Nitroso = α Naphtol und β Nitroso = α Naphtol mit Diazomethan behandelt, aber in noch geringerem Masse methylirt, so dass die Ausbeute nur 0,2—0,3 gr. Methyläther aus 7 gr. Naphtochinonoxim und Diazomethan aus 10 ccm. Nitrosomethylurethan betrug.

Einwirkung von Diazomethan auf die beiden stereoisomeren Benzaldioxime:

Molekulare Mengen Benzaldoxim (4,6 gr.) und Diazomethan (aus 10 ccm. Nitrosomethylurethan) wurden unter gutem Kühlen zusammengebracht, wobei keine Reaktion bemerkt werden konnte; deshalb wurde einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde durch verdünnte Natronlauge unverändertes Oxim ausgeschüttelt und der Aether abdestilliert, worauf eine äusserst geringe Menge eines aromatisch fruchtähnlich riechenden Oeles zurückblieb, welches vielleicht α Benzaldoximmethyläther war. Es folgt daraus, dass α Benzaldoxim wegen seiner schwach sauren Eigenschaften nur sehr wenig von Diazomethan methylirt wird. Auch β Benzaldoxim ergab ein ähnliches negatives Resultat.

Einwirkung von Diazomethan auf Nitrosoacetophenon.

6,5 gr. Nitrosoacetophenon wurden in Aether gelöst und mit einer ätherischen Diazomethanlösung aus 10 ccm. Nitrosomethylurethan (= molekulare Mengen) allmählich bei Zimmertemperatur versetzt. Anfangs entstand eine ziemlich lebhafte Stickstoffentwicklung, die bald nachliess und nach Verlauf von einigen Stunden aufgehört hatte. Am folgenden Tage wurde diese ätherische Mischung mit verdünnter Natronlauge von unverändertem Nitrosoacetophenon, mit trockener Pottasche von Wasser befreit und dann der Aether abdestilliert. Es hinterblieb ein rotbraunes Oel, welches im Vacuum fraktioninirt wurde. Hiebei ging zuerst eine geringe Menge einer klaren Flüssigkeit über, die nach Benzoylcyanid roch, dann ein dickes, gelblich gefärbtes Oel, dessen Quantität zu gering war zur weiteren Untersuchung. Vielleicht lag der Methyläther des Nitrosoacetophenons vor.

Einwirkung von Diazomethan auf Nitrosodibenzoylmethan.

Molekulare Mengen von Diazomethan und Nitrosodibenzoylmethan in Aether gelöst (1,6 und 9,3 gr.) wurden vorsichtig unter gutem Kühlen gemischt, wobei eine ziemlich lebhafte Gasentwicklung auftrat. Die Mischung wurde über Nacht stehen gelassen, dann durch Natronlauge von unverändert gebliebenem Nitrosokörper und durch Pottasche von Wasser befreit. Nach

dem Abdestillieren und freiwilligen Verdunsten des Aethers hinterblieb eine schmierige, gelbbraune, übelriechende Masse, die in einer Kältemischung zähflüssig wurde. So wurde sie auf Thonteller gestrichen, dann in warmem Alcohol gelöst und durch vorsichtiges Zugeben von Wasser zur Krystallisation gebracht; zu viel Wasser erzeugte sofort eine ölige Abscheidung. Zur Reinigung wurden die erhaltenen, gelbbraunen Krystalle in methylalkoholischer Lösung einige Zeit mit Tierkohle erwärmt, abfiltriert und durch Zusatz von Wasser wieder zur Krystallisation gebracht. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren und Behandeln mit Tierkohle wurden schliesslich nur noch schwach gelb gefärbte Krystalle erhalten, die konstant bei 91° schmolzen. Ausbeute ca. 2 gr. reiner Methyläther = 20 % der Theorie.

0,331 gr. gaben 0,866 gr. CO_2 und 0,15 gr. H_2O.
0,246 „ „ 0,648 „ CO_2 „ 0,1135 „ H_2O.
0,153 gr. gaben 6,8 ccm. Stickgas bei 21° und 733 mm. Druck.

Für die Formel: $C_{16}H_{13}NO_3$:

Berechnet:	Gefunden:
C: 71,9	71,4; 71,8 %
H: 4,87	5,03; 5,1 %
N: 5,2	5,4 %.

Nach der Analyse und den sonstigen Eigenschaften ist der Körper der bisher unbekannte *Methyläther des Nitrosodibenzoylmethans* = $(C_6H_5CO)_2:C:NOCH_3$. Er löste sich wenig in heissem Wasser und den üblichen organischen Solventien, besonders leicht in Alkohol, Aether und Benzol; aus Methylalcohol krystallisierte er am besten. Zur Bestätigung wurde diese Verbindung auch aus Jodmethyl und Natriummethylat dargestellt.

Einwirkung von Jodmethyl und Natriummethylat auf Nitrosodibenzoylmethan.

5 gr. Nitrosodibenzoylmethan wurden in 20 gr. Methylalkohol gelöst, mit 5 gr. einer 10 %igen Natriummethylatlösung gemischt und mit 3 gr. Jodmethyl versetzt. Am folgenden Tage waren aus diesem Gemenge schöne, weisse Krystalle ausgefallen, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 91° schmolzen und dieselben Eigenschaften hatten, wie der obige aus Diazomethan dargestellte *Methyläther* des *Nitrosodibenzoylmethans.*

0,166 gr. lieferten 7,2 ccm. N bei 17° und 731 mm. Druck.

Für die Formel: $C_{16}H_{13}NO_3$:

Berechnet:	Gefunden:
N = 5,2 %	5,4 %.

Einwirkung von Diazomethan auf Chinondioxim.

Eine ätherische Lösung von Chinondioxim wurde mit der bimolekularen Menge Diazomethan (aus 10 ccm. Nitrosomethylurethan auf 2,6 gr. Chinondioxim) vermischt, wobei nicht die geringste Stickstoffentwicklung bemerkbar war. Weder durch Erhitzen am Rückflusskühler noch durch mehrtägiges Stehenlassen konnten aus dem Gemische nach dem Entfernen des unverändert gebliebenen Chinondioxims, das fast quantitativ wieder zurückgewonnen wurde, auch nur Spuren des *Chinon-*

dioximdimethyläthers erhalten werden. Demnach tritt Chinondioxim mit Diazomethan gar nicht in Reaktion, was bemerkenswert ist, da doch Chinonmonoxim sowohl in der Oximform als auch in der Nitrosoform so lebhaft reagirt.

Immerhin bestätigt dieses negative Verhalten des Chinodioxims gegenüber der starken Reaktionsfähigkeit des Chinonmonoxims die von v. Pechmann [1]) *aufgestellte Regel, dass relativ stark saure Körper von Diazomethan leicht, schwächer saure dagegen nur sehr langsam oder gar nicht angegriffen werden.*

---

[1]) Ber. 28, 1624.

II. Teil

Ueber die Einwirkung von Diazomethan auf Chinone.

Theoretisches.

Nachdem ich das Verhalten einiger Chinonoxime gegen Diazomethan studirt hatte, lag es nahe, die Muttersubstanz dieser Verbindungen, das *Benzochinon* und die beiden *Naphtochinone* in den Kreis der Untersuchung zu ziehen. Zwar mussten diese, wenn überhaupt, in ganz anderem Sinne reagiren. Es war zu erwarten, dass Diazomethan sich entweder an die darin enthaltenen Aethylenbindungen —CH=CH—, wie z. B. an den Fumarsäureester, oder an die Ketongruppe, ähnlich wie an die CS-Gruppe des Phenylsenföls addirt.

In der That liefert Diazomethan mit *Benzochinon* und *α-Naphtochinon* (nicht der β-Verbindung), zuerst weisse, dann allmählich gelb bis rot werdende Additionsprodukte, welche die *auffallende Eigenschaft besitzen, nach kurzem Aufbewahren sowohl an der Luft als im Vacuum, sich unter starker Rauchentwicklung plötzlich zu zersetzen.* Durch Aufbewahren unter kaltem Aether oder nach der Behandlung mit Alkali Essigsäureanhydrid oder Eisessig erhält man beständige Körper, welche die

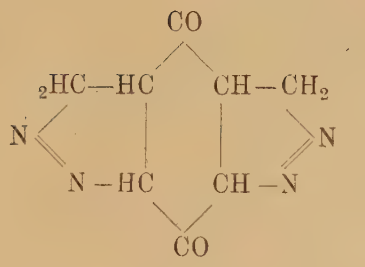
Zusammensetzung von Additionsprodukten aus Chinon und 2 Mol. Diazomethan, resp. aus α-Naphtochinon und 1 Mol. Diazomethan besitzen. Eine analoge Verbindung wurde aus *Naphtazarin* erhalten, deren Abbau zur Aufklärung der neuen Substanzen geführt hat.

Verhalten und Constitution der neuen Verbindungen.

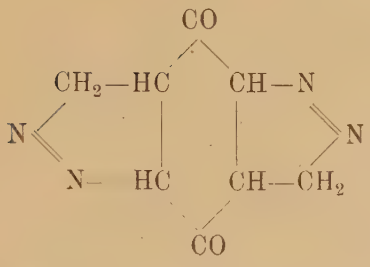
Das Verhalten der Körper ist durchaus ähnlich. Sie sind Säuren, bilden lösliche, krystallisierte *Alkalisalze*, die durch Säuren, nicht durch Kohlensäure zerlegt werden. Concentrierte Säuren, selbst kochende rauchende Salpetersäure verändert sie nicht. Sie sind beständig gegen alle Oxydations- und Reduktionsmittel.

Die Verbindung aus *Benzochinon* liefert eine *Diacetylverbindung*, welche keinen sauren Charakter mehr hat, aber unter Verseifung in Alkalien löslich ist.

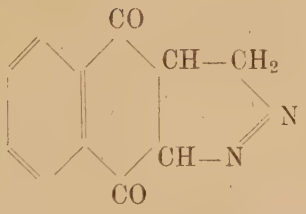
Der Körper aus *Naphtochinon* nimmt nur ein Säureradikal auf; die *Monobenzoylverbindung* ist in Alkalien unter Verseifung löslich. Das Silbersalz gibt mit Jodmethyl einen *Monomethyläther*, der durch Alkali ebenfalls verseift wird. Hydroxylamin liefert ein *Monoxim;* Phenylhydrazin ein *Phenylhydrazon*. Nimmt man an, dass die Addition des Diazomethans an die Aethylenbindungen der beiden Chinone erfolgt, so würde aus Benzochinon:



oder

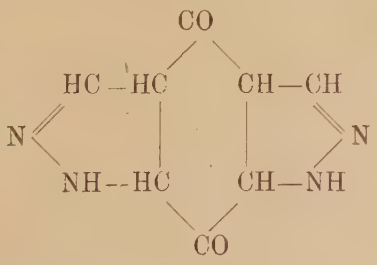


aus α-Naphtochinon:



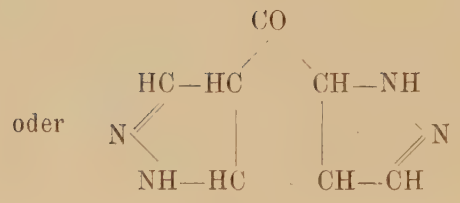
entstehen.

Diese zunächst gebildeten Verbindungen sind gewissermassen innere unbeständige Diazokörper und lagern sich nach Analogie anderer Additionsprodukte aus Aethylenverbindungen und Diazomethan [1]) oder Diazoessigester [2]) wahrscheinlich unter den oben genannten Bedingungen in die beständigen Formen:



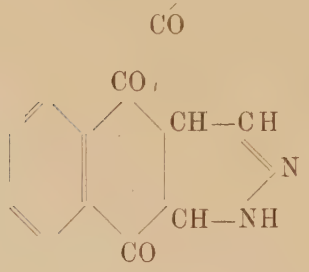
[1]) H. v. Pechmann. Ber. 27, 1890.

[2]) Ed. Buchner. Ann. d. Ch. 273, 214.



oder

und



um.

Diese Verbindungen würden das beobachtete Verhalten gegen Alcali, Essigsäureanhydrid u. s. w. zeigen müssen und wären daher zu bezeichnen als:

Diketotetrahydrobenzodipyrazol

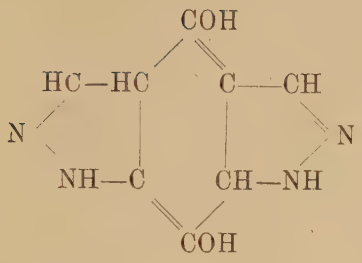
und

Diketodihydronaphtopyrazol.

Für jene Formeln spricht ferner der Umstand, dass Benzochinon, welches *zweimal* die Aethylenbindung neben den acidificirenden CO-Gruppen besitzt, mit *zwei* Molekülen Diazomethan in Reaktion tritt, während α-Naphtochinon, das nur *einmal* die Aethylenbindung in der Nähe der CO-Gruppen hat, nur *ein* Molekül Diazomethan aufnimmt und auch nicht so lebhaft reagirt wie Benzochinon.

Die Farblosigkeit der neuen Körper spricht nicht gegen ihre Auffassung als Diketoverbindungen, weil sie ja nichts anderes sind als Abkömmlinge des ebenfalls farblosen Diketohexamethylens.

Gegen die Möglichkeit, dass sie gar keine Ketone sind, sondern daraus durch Umlagerung entstandene Hydrochinone, wie z. B.



spricht wohl ihre Beständigkeit gegen Oxydationsmittel.

Durch Phenylhydrazin oder Hydroxylamin werden die Verbindungen langsam angegriffen und liefern, soweit bis jetzt beobachtet wurde, nur Monohydrazone resp. Monoxime. Diese Erscheinung spricht ebenfalls nicht gegen die Anwesenheit von zwei CO-Gruppen, weil ja andere Diketoverbindungen unter diesen Bedingungen sich anolog verhalten.

Vorstehende Hypothesen über die Constitution der besprochenen Verbindungen schienen mir nur durch geeigneten Abbau derselben die notwendige experimentelle Begründung finden zu können. Bei ihrer Beständigkeit gegen Oxydationsmittel verliefen aber alle in dieser Richtung angestellten Versuche resultatlos.

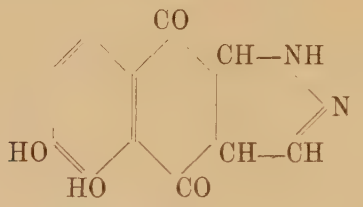
Deshalb trachtete ich nach der Darstellung von Derivaten, in welchen der Benzolring durch geeignete Substituenten gegen die Zerstörung durch Oxydationsmittel weniger widerstandsfähig geworden war.

Am leichtesten zugänglich für diesen Zweck erschien mir ein aus Naphtazarin und Diazomethan darzustellendes Additionsprodukt. Naphtazarin wurde zuerst acetylirt, um seine Hydroxylgruppen vor der Methylirung durch Diazomethan zu schützen.

Dann wurde dieses Diacetylnaphtazarin mit der ätherischen Diazomethanlösung zusammengebracht. Es reagirt unter ähnlichen Erscheinungen wie α-Naphtochinon. Doch findet bei der Reaktion, wenn auch noch

so sehr gekühlt wird, stets eine mehr oder weniger starke Stickstoffentwicklung statt, weshalb die Ausbeute an dem gesuchten Reaktionsprodukt relativ gering ist.

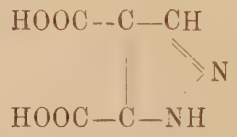
Es wird wie vom α-Naphtochinon nur *ein* Molekül Diazomethan addiert. Das Produkt ist das Diacetylderivat des Naphtols von der Formel



welche in so ferne willkürlich gewählt ist als die Diazomethangruppe sich bei der Assymmetrie des Naphtazarins auch in etwas anderer Weise anlagern kann.

Die Verbindung enthält eine saure Imidogruppe, in welche leicht ein 3. Acetyl eingeführt werden kann.

Die durch Verseifung aus diesen oder dem Diacetylprodukt entstehende in Alcali lösliche Verbindung wird durch Oxydationsmittel sehr leicht angegriffen. Durch Permanganat in alcalischer Lösung oder bequemer durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure konnte ein stickstoffhaltiges Oxydationsprodukt isoliert werden, das sich bei näherer Untersuchung als Pyrazol 4. 5. dicarbonsäure



erwies. Dieselbe hat grosse Aehnlichkeit mit der von Ed. Buchner[1]) dargestellten Pyrazol 3. 5. Dicarbonsäure und der Pyrazol 3. 4. 5. Tricarbonsäure. Sie liefert wie diese bei langsamem Erhitzen *Pyrazol.*

[1]) Ann. 273, 246.

Zur einwandsfreien Identifizierung der Pyrazol 4. 5. dicarbonsäure wurde dieselbe noch aus dem von v. Pechmann [1]) entdeckten Dihydropyrazol 4. 5. dicarbonsäuremethylester dargestellt, indem dieser mit Brom zu Pyrazol 4. 5. dicarbonsäuremethylester oxydiert und dann verseift wurde; die dadurch gewonnene Pyrazol 4. 5. dicarbonsäure stimmte mit der Obigen vollständig überein.

Somit ist durch die Identität dieser Säuren nachgewiesen, dass nicht die CO-Gruppen der Chinone, sondern die Aethylenbindungen derselben an der Reaction mit Diazomethan beteiligt sind und thatsächlich die oben angegebenen Ketonformeln die Natur der neuen Verbindungen am besten repräsentieren.

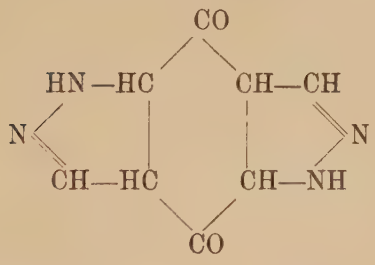
---

[1]) loc. cit.

Experimentelles.

Einwirkung von Diazomethan auf Benzochinon.

Diketotetrahydrobenzodipyrazol.



Ein Molekül Benzochinon gelöst in wasserfreiem Aether wird in eine gut gekühlte ätherische Lösung von 2 Molekülen Diazomethan [1]) in kleinen Portionen unter Umschütteln eingetragen; sofort fällt ein weisser bald gelb und besonders am Rande des Gefässes rot werdender Niederschlag aus, der abfiltriert an der Luft völlig rot wird und, sobald er trocken ist, unter Rauchentwicklung verpufft. Lässt man aber den Niederschlag 1—2 Tage unter Aether an einem

[1]) Am besten arbeitet man mit 2,5 gr Chinon und Diazomethan aus 10 ccm Nitrosomethylurethan; mehr auf einmal zu verarbeiten, ist wegen der leichten Zersetzbarkeit des Körpers nicht ratsam.

kalten Ort stehen, so lässt er sich abfiltrieren und trocknen, ohne zu verpuffen; in der Wärme stehen gelassen, entweicht Stickstoff und der Körper zersetzt sich grösstenteils.

Die beste Ausbeute der neuen Substanz wird erhalten, wenn man nach einigen Minuten das ganze Reaktionsprodukt, Niederschlag und Aether, in einen Scheidetrichter bringt und unter guter Kühlung mit verdünnter, kalter Kalilauge schüttelt, bis alles Feste gelöst ist, und dann die alkalische Lösung durch verdünnte Schwefelsäure wieder ausfällt. Auf diese Weise behandelt, fällt der Körper ziemlich rein aus und lässt sich nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen gut aufbewahren.

Die neue Verbindung stellt so ein weisses, amorphes Pulver dar, die sich in Alkalien löst, in allen andern gebräuchlichen Lösungsmitteln aber so gut wie unlöslich ist. In Essigsäureanhydrid löst sie sich unter gleichzeitiger Acetylierung.

Eine Molekulargewichtsbestimmung war wegen ihrer Unlöslichkeit nicht ausführbar.

Im Capillarröhrchen erhitzt wurde sie im Schwefelsäurebad unter 280° nicht verändert; im Luftbade fängt sie bei 280° an, sich zu schwärzen und ist bis 300° vollständig zersetzt.

Die Ausbeute beträgt ca 80 % der theoretisch möglichen Menge.

Wegen der Schwierigkeit, die Verbindung umzukrystallisieren, wurde für die Analyse ein aus der unten beschriebenen Acetylverbindung durch Verseifung hergestelltes Präparat benutzt. Zu diesem Zweck wurden 2 gr der reinen Acetylverbindung in einer genügenden Menge verdünnter Kalilauge kalt gelöst, diese Lösung dann eine halbe Stunde, was übrigens nicht nötig ist,

am Luftkühler gekocht, erkalten gelassen und dann mit verdünnter reiner Schwefelsäure angesäuert. Der dadurch entstandene rein weisse Niederschlag wurde durch mehrmaliges Dekantieren und vorsichtiges Abfiltrieren (beim Absaugen geht der Körper wegen seiner feinen Verteilung durch das Filter) solange gewaschen, bis mit Chlorbaryum keine Schwefelsäurereaktion mehr entstand; dann wurde er mit Alkohol und Aether gewaschen, im Vacuum vollständig getrocknet und so zur Analyse verwendet.

0,1500 gr lieferten 0,282 CO_2 und 0,039 H_2O
0,1000 gr „ 0,182 „ „ 0,025 „

0,059 gr geben bei 18° und 731 mm Druck 15,2 ccm Stickgas.

Berechnet für die Formel: $C_8 H_8 N_4 O_2$ (= Chinon + 2 Diazomethan).

Berechnet:	Gefunden:
C: 50,0 %	51,3 und 49,6 %
H: 4,1 %	2,9 und 2,7 %
N: 29,1 %	28,6 %.

Die durch Verseifung der Acetylverbindung erhaltene Substanz wurde mit Essigsäureanhydrid, wie weiter unten angegeben, behandelt, und das erhaltene Acetylprodukt stimmte nach seinem Aussehen und seinen Eigenschaften mit der Acetylverbindung der Ursubstanz vollständig überein. Da das Acetylderivat dementsprechend auch keinen Schmelzpunkt hatte, wurde zur sicheren Identificirung eine Elementaranalyse ausgeführt, welche 52.4 % C und 3,7 % H ergab, während 52,2 % C und 4,3 % H berechnet sind. Damit war auch bewiesen, dass der aus Diazomethan und Chinon erhaltene Körper durch Kalilauge nicht verändert wird,

weshalb für alle späteren Versuche das oben angeführte Verfahren mittelst Kalilauge zur Reinigung eingeschlagen wurde, wodurch auch eine weit bessere Ausbeute erzielt werden konnte.

Diacetylverbindung.

Die ohne Anwendung von Kalilauge, nur durch mehrtägiges Stehen unter Aether am kalten Orte vor Verpuffung geschützte und nun rotgefärbte Substanz, ferner die mit Kalilauge behandelte (s. o.), wurden mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid eine halbe Stunde lang am Luftkühler mit ganz kleiner, leuchtender Flamme gelinde erhitzt; hiedurch ging der Körper allmählich in Lösung, gleichzeitig schied sich die Acetylverbindung ab. Nach halbstündigem Erhitzen wurde langsam erkalten gelassen, der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit Alkohol und Aether gewaschen, getrocknet, gewogen und aus der 100-fachen Menge gleicher Teile Essigsäureanhydrid und Eisessig umkrystallisiert.

Die Ausbeute an Acetylprodukt ist schlecht; 2,5 gr Chinon liefern mit Diazomethan aus 10 ccm Nitrosomethylurethan ca. 4,0 gr Substanz, woraus nur 1—1,5 gr des reinen Acetylproduktes erhalten werden können. Dieses ist gelblich weiss mit einem rötlichen Schimmer, färbt sich im Capillarröhrchen über 300° braun, ohne zu schmelzen, und lässt sich aus Eisessig umkrystallisieren. Zur Analyse wurde es daraus noch 3—4 mal, da wegen des mangelnden Schmelzpunktes das Kriterium der Reinheit fehlte, umkrystallisiert.

0,1752 gr lieferten 0,3408 CO_2 und 0,0550 H_2O
0,2465 gr „ 0,4820 CO_2 „ 0,0680 H_2O
0,1310 gr gaben bei 18° und 731 mm Druck 24 ccm Stickgas.

0,1154 gr geben bei 15,2° und 736 mm Druck 20,8 ccm Stickgas.

Für die Formel: C_{12} H_{12} N_4 O_4

Berechnet:	Gefunden:
C: 52,2 %	53,05 und 52,92 %
H: 4,3 %	3,5 „ 3,06 %
N: 20,2 %	20,1 „ 20,4 %.

Die so rein erhaltene Diacetylverbindung löst sich leicht in Alkalien, wobei schon in der Kälte Verseifung eintritt. Mit Alkali im Ueberschuss versetzt, scheidet sich das entsprechende Alkalisalz ab, das Natriumsalz in langen, feinen Nadeln, das Kaliumsalz in kleinen, büschelförmigen Nadeln. Durch verdünnte Mineralsäure fällt aus der alkalischen Lösung der ursprüngliche Körper wieder aus und zwar rein weiss. In Soda löst er sich in der Wärme; in allen andern gebräuchlichen Lösungsmitteln ist der Körper unlöslich. Dagegen löst er sich beim Kochen unter Verseifung in concentrierter Schwefelsäure und in Salpetersäure; dabei kann man den Geruch nach Essigsäure wahrnehmen; nach dem Erkalten oder durch Zusatz von Wasser fällt die ursprüngliche Substanz wieder aus, was an dem Verhalten gegen Alkalien und dem äussern Ansehen schon erkannt werden konnte.

Silbersalz und Methylester.

Um zu einem Ester des Körpers zu gelangen, wurde zuerst ein reines Silbersalz darzustellen versucht. Zu diesem Zwecke wurde der reine Körper mit wenig Wasser angeschüttelt, durch vorsichtiges Zugeben von reiner, chlorfreier Kalilauge in Lösung gebracht und diese Lösung dann mit verdünnter Salpetersäure zu neutralisieren versucht. Da aber der Körper schon vor der Neutralisation aus der schwach alkalischen Lösung ausfiel, konnte durch Zusatz von Silbernitrat kein reines Silbersalz erhalten werden, sondern dasselbe war stets durch beigemengtes Silberhydroxyd etwas gelbgrün gefärbt. Dieses gelbgrüne Salz wurde an einem dunklen Orte absitzen gelassen, hierauf abfiltriert und solange mit Wasser gewaschen, bis das ablaufende Filtrat mit Salzsäure keine Silberreaktion mehr gab. Dann wurde er bei 50—60° getrocknet und analysiert. Hiebei wurden aber keine übereinstimmenden Zahlen, sondern stets etwas Silber zu viel gefunden wegen des beigementen Silberoxydes; durch Umkrystallisieren konnte das Silbersalz wegen seiner Unlöslichkeit nicht gereinigt werden. Um nun zu einem Methylester zu gelangen, wurde das trockene Silbersalz mit etwa der 100-fachen Menge Aether angeschüttelt, mit Jodmethyl im Ueberschuss versetzt und auf dem Wasserbade gelinde am Rückflusskühler erwärmt. Der gesuchte Methyläther konnte indessen so nicht erhalten werden, denn nach dem Abdestillieren des Aethers blieben nur ganz geringe Mengen eines weissen Pulvers im Kolben zurück, das in Alcali in der Kälte unlöslich war.

Nun wurde die Substanz im Platintiegel mit methylalcoholischer Kalilauge versetzt, auf dem Wasserbade

der Methylalcohol verjagt und das so gewonnene Kaliumsalz erst bei 105 °, dann im Vacuum getrocknet. Hierauf wurde Letzteres mit Jodmethyl und Methylalkohol im zugeschmolzenen Rohre 2—3 Stunden lang im Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das Rohr vorsichtig geöffnet, sein Inhalt in einen Kolben gegossen und das etwa noch unzersetzte Jodmethyl auf dem Wasserbade verjagt; dann wurde das zurückgebliebene gelblich weisse Pulver auf einem Filter erst mit verdünnter Natronlauge, um die unzersetzt gebliebene ursprüngliche Substanz zu entfernen, dann mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und getrocknet.

Die zurückgebliebene Substanz war ein schwach gelb gefärbtes Pulver, das in Alkohol und Aether fast unlöslich war, in Eisessig und Benzol dagegen sich nur schwer löste; in andern organischen Solventien war es ebenfalls sehr schwer oder gar nicht löslich.

Die Ausbeute war so gering, dass die erhaltene Menge zur Analyse nicht hinreichte. Nach der Unlöslichkeit in kalter Natronlauge und seiner Löslichkeit in warmem Alkali unter Verseifung zu schliessen muss jedoch ein Methylester entstanden sein.

Oxydations- und Reduktionsversuche.

Sämmtliche in diesen Beziehungen angestellten Versuche führten zu keinem Resultate; immer wurde das Ausgangsmaterial fast quantitativ unverändert wieder zurückgewonnen; so wurde z. B. der Körper weder durch Chromsäure noch durch 24-stündiges

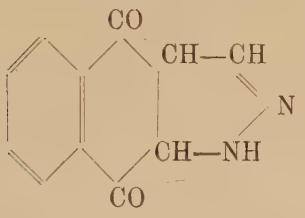
Kochen seiner alkalischen Lösung mit übermangansaurem Kali verändert; im letzten Fall wurden von den angewandten 0,3 gr wieder 0,2 gr unverändert zurükerhalten. Ebenso führten sämmtliche Reduktionsversuche zu keinem Resultate.

Spaltungsversuche.

Versuche, den Körper zu spalten, wurden mit verdünnten Mineralsäuren durch kürzeres und längeres Erhitzen auf dem Wasserbade wie über freier Flamme angestellt, führten aber nie zu einem Resultate; stets wurde die angewandte Substanz wieder unverändert zurückgewonnen; sogar nach dem Erhitzen mit concentrierter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure.

Einwirkung von Diazomethan auf α-Naphtochinon.

Diketodihydronaphtopyrazol.



Molekulare Mengen von α-Naphtochinon und Diazomethan [1]) werden in ätherischer Lösung unter gutem Kühlen gemischt. Diese Mischung bleibt anfangs klar, scheidet aber schon nach einigen Minuten, besonders nach dem Schütteln weisse, bald gelb werdende Krystallmassen ab, die nach dem Abdestillieren grösstenteils unter Abgabe einer starken weissen Rauchwolke verpuffen, sobald sie trocken werden. Auch beim Stehen unter Aether zersetzen sie sich. Löst man den Körper sofort in verdünntem Alkali, wie bei dem Reaktionsprodukt aus Benzochinon und Diazomethan verfahren wurde, so färbt sich die Lösung unter Erwärmen erst grün, dann rot; durch verdünnte Schwefelsäure fällt der Körper rein weiss wieder aus. Auf diese Weise kann man aber nur kleinere Mengen des Reaktionsproduktes vor Verpuffung schützen. Am besten arbeitet man nach folgender Methode:

[1]) Es darf dabei nicht in grossen Quantitäten gearbeitet werden, da dadurch die Gefahr des Verpuffens grösser wird und die Ausbeuten schlechter werden; am besten arbeitet man mit höchstens 4 gr α-Naphtochinon und Diazomethan aus 6 ccm Nitrosomethylurethan.

Höchstens 4 gr α-Naphtochinon werden mit Diazomethan (aus 6 ccm Nitrosomethylurethan) in ätherischen Lösungen unter gutem Kühlen vermischt; die anfangs klare Mischung scheidet beim Schütteln das Reaktionsprodukt fast rein weiss ab. Dieses wird sofort abfiltriert (nicht abgesaugt, da es hiebei durch rasches Trocknen verpufft), zwei bis dreimal mit Aether rasch ausgewaschen, dann noch feucht von anhaftendem Aether mit Eisessig übergossen und in einem Kolben gespült. Durch gelindes vorsichtiges Erhitzen wird dann der beigemengte Aether verjagt, und am Luftkühler in der 100-fachen Menge Eisessig, worin sich der Körper in der Wärme löst, erhitzt. Nach dem Abfiltrieren krystallisiert der Körper fast rein aus und ist jetzt beständig. Die Ausbeute schwankt dann zwischen 80—90 % der theoretisch möglichen Menge.

Der Körper löst sich in Alkalien mit grüngelber Farbe schon in der Kälte auf und fällt aus dieser Lösung durch verdünnte Säuren rein weiss wieder aus. Auf Zusatz von Kalilauge im Ueberschuss fallen feine Nadeln des Kaliumsalzes aus. In Soda löst er sich erst beim Erwärmen. In Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln ist er nur sehr wenig oder gar nicht löslich; im heissen Alkohol löst er sich zu nicht ganz 1 %, wenig besser in heissem Eisessig, aus welchem er in der Kälte wieder krystallisiert, vollständig aber erst nach dem Zusatz von gleichviel Wasser. Merklich leichter löste er sich in Nitrobenzol oder Pyridin; aus letzterem krystallisiert er ebenfalls in büschelförmigen Nadeln, besonders nach Zusatz von wenig Wasser oder Alkohol oder Aether. In Phenol ist der Körper in der Wärme ziemlich leicht löslich und fällt aus dieser Lösung durch Wasser fast vollständig wieder aus. Am besten kann er aus 50 %iger

Salpetersäure umkrystallisiert werden. Gegen verdünnte und concentrierte Säuren ist er sehr beständig. In *conc.* Säuren, wie Schwefelsäure, löst er sich schon bei schwachem Erwärmen und fällt durch Wasser wieder unverändert aus, daher wird er auch von *verdünnter* Schwefelsäure selbst beim Kochen nicht angegriffen. In roter, rauchender Salpetersäure löst er sich schon in der Kälte, fällt aber auch hier, wie aus seiner Lösung in conc. Schwefelsäure durch Wasser wieder unverändert aus.

Im Luftbade erhitzt, fängt er bei 280° an, sich zu bräunen, schmilzt aber unter 300° nicht. Beim Erhitzen im Reagirrohr sublimiert er zum Teil.

Zur Analyse wurde der Körper einmal aus Eisessig, dann noch drei bis viermal aus Alkohol umkrystallisiert, da wegen des mangelnden Schmelzpunktes keine Sicherheit für seine Reinheit gegeben war; trotzdem wurden keine ganz übereinstimmenden Resultate erzielt; erst als im Pyridin ein einigermassen gutes Lösungsmittel gefunden war, wurden genauere Zahlen erhalten.

0,1087 gr (aus Alkohol viermal umkrystallisiert) lieferten 0,2665 CO_2 und 0,03 H_2O.

0,1303 gr (aus Alkohol fünfmal umkrystallisiert) lieferten 0,3215 CO_2 und 0,0375 H_2O.

0,2172 gr (aus Pyridin dreimal umkrystallisiert) lieferten 0,5282 CO_2 und 0,0686 H_2O.0,0402 gr geben bei 9° und 734 mm Druck 5 cbcm Stickgas.

Für die Formel: $C_{11}H_8N_2O_2$:

Berechnet:	Gefunden:
C = 66,0 %	66,8; 67,2; 66,3 %;
H = 4,0 %	3,05; 3,2; 3,4 %;
N = 14,0 %	14,4 %.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde in Phenol nach Eykmann ausgeführt und ergab:

Concentration:	Erniedrigung:	Molekulargewicht: Gef.:	Ber.:
0,079	0,2°	178	200.

Um festzustellen, dass der Körper durch Behandlung mit Alkalien nicht verändert wird, wurde 1 gr desselben in reiner Kalilauge gelöst, erwärmt und nach dem Erkalten durch verdünnte Schwefelsäure wieder ausgefällt. Dieser Niederschlag wurde solange mit Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat mit Chlorbaryum keine Trübung mehr zeigte; dann wurde es mit Alkohol und Aether gewaschen, getrocknet und dreimal aus Eisessig umkrystallisiert. Unter 300° schmolz er ebenfalls nicht.

0,1104 gr gaben bei 8° und 732 mm Druck 13,4 cbcm Stickgas.

Für die Formel: $C_{11}H_8N_2O_2$:

Berechnet:	Gefunden:
N = 14,0 %	14,11 %.

Silbersalz und Methylester.

Um einen Ester des Körpers zu erhalten, wurde zuerst das Silbersalz dargestellt. Zu diesem Zwecke wurde der Körper in reiner, chlorfreier Kalilauge gelöst und mit verdünnter Salpetersäure zu neutralisieren versucht; eine vollständige Neutraliesation gelang jedoch nicht, weil der Körper schon aus der schwach alcalischen Lösung ausfiel. Deshalb wurde die noch schwach

alcalische Lösung nach dem Abfiltrieren mit einer Lösung salpetersauren Silbers versetzt, wodurch das Silbersalz sofort ausfiel, welches von mitfallendem Silberhydroxyd grünlich gelb gefärbt war. Dieses wurde dann abfiltriert, ausgewaschen, bei 60—70° getrocknet und analysiert; diese Analysen lieferten jedoch keine genauen Resultate, sondern stets ein Plus von Silber wegen des mit ausgefallenen Silberoxydes.

Zur Darstellung eines Esters konnte dieses unreine Silbersalz natürlich Verwendung finden; es wurde daher mit Aether übergossen, mit Jodmethyl versetzt und am Rückflusskühler einige Zeit gelinde erwärmt. Nach dem Erkalten, Filtrieren und Abdestillieren des Aethers hinterblieb ein weisses, federleichtes Pulver, das in Aether, Methyl- und Aethylalkohol merklich löslich war, auch in Eisessig; von Kalilauge dagegen wurde es in der Kälte gar nicht, in der Wärme unter Verseifung gelöst; in Chloroform löste es sich schon in der Kälte, in Benzol erst nach dem Erwärmen.

Einen konstanten Schmelzpunkt hat der Ester nicht; bei 170° beginnt seine Zersetzung, die erst bei 200° vollständig ist.

Zur Analyse aus Methylalkohol umkrystallisiert gaben 0,038 gr bei 8° und 721 mm Druck 4,2 cbcm Stickgas.

Für die Formel: $C_{12}H_{12}N_2O_2$:

Berechnet:	Gefunden:
N = 13,0 %	12,6 %.

Benzoylverbindung.

Diketodihydronaphtopyrazol wurde in wenig Kalilauge unter gelindem Erwärmen gelöst, mit Benzoylchlorid in kleinen Portionen versetzt und tüchtig durchgeschüttelt. Wenn nötig, wurde durch weitern Zusatz von Kalilauge die alcalische Reaktion der Flüssigkeit wieder hergestellt. Das entstandene Reaktionsprodukt schied sich in gelblich weissen Massen ab, die nach dem Absaugen und Trocknen am besten aus heissem Benzol umkrystallisiert wurden. Die Mutterlaugen lieferten durch Zusatz von Ligroin noch eine beträchtliche Menge der Substanz. Sehr feine, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 184—185°.

Ausser Benzol ist die Benzoylverbindung auch in Alcohol, wenn auch etwas schwieriger, so doch in der Wärme löslich. In Chloroform löst sie sich schon in der Kälte.

Zur Analyse wurde sie aus Benzol umkrystallisiert.

0,1951 gr lieferten 0,5073 CO_2 und 0,0378 H_2O.

0,1281 gr gaben bei 17° und 737 mm Druck 10,6 cbcm Stickgas.

Für die Formel: $C_{18}H_{12}N_2O_3$:

	Berechnet:	Gefunden:
C =	71,0 %	70,96 %
H =	3,9 %	2,1 %
N =	9,2 %	9,3 %.

Um eventuell zu einer *Di*benzoylverbindung zu gelangen, wurde das Diketodihydronaphtopyrazol in *Soda* in der Wärme gelöst, erkalten gelassen, filtriert und mit der bimolekularen Menge Benzoylchlorid ver-

setzt; das erhaltene Reaktionsprodukt zeigte aber denselben Schmelzpunkt von 184° wie obige Monobeuzoylverbindung sowie dieselben Löslichkeitsverhältnisse, war demnach vollständig identisch mit dieser Monobengzoylverbindung.

Phenylhydrazon.

Phenylhydrazin wirkte in essigsauerer Lösung auch in der Hitze auf den Diketodihydronaphtopyrazol nur schwierig ein, leichter folgendermassen:

1 gr des Körpers wurde mit 5 gr Phenylhydrazin übergossen und auf dem Drahtnetz mittelst kleiner Stichflamme gelinde erwärmt; bald begann die Reaktion sich durch Aufschäumen bemerkbar zu machen, und es entstand eine dunkelrote Flüssigkeit, die nach dem Entfernen der kleinen Flamme sofort erstarrte.

Das Reactionsprodukt wurde dann mit 50 %iger Essigsäure angerührt, abgesaugt und durch Waschen mit Alcohol und Aether von überschüssigem Phenylhydrazin befreit, wodurch ein hellrotes Pulver zurückblieb.

Dieses war fast unlöslich in kaltem Alcali, löste sich darin leicht in der Wärme, ziemlich löslich in Eisessig, schwer in Alcohol, Aether, Xylol, Benzol, mit welchem es zu einer gleichförmigen Masse erstarrte; leicht löste es sich in Nitrobenzol, woraus es in hellroten Nadeln krystallisiert; die Mutterlaugen gaben durch Versetzen mit Aether noch eine ziemliche Menge hellroter Krystalle ab. Besser noch krystallisiert die Verbindung aus Pyridin, worin sie noch leichter löslich ist als in Nitrobenzol und Eisessig.

Die Ausbeute ist schlecht; 1 gr Substanz liefert nur ca. 0,3 reines Hydrazon; das durch Wasserzusatz aus der Mutterlauge gewonnene Produkt ist schwer zu reinigen.

Zur Analyse mehrere Male aus Pyridin und Alkohol umkrystallisiert, schmolz es schliesslich konstant bei 253—254 °. 0,1390 gr lieferten 0,3575 CO_2 und 0,0543 H_2O. 0,1170 gr gaben bei 16 ° und 736 mm Druck 19,8 cm N.

0,0870 gr gaben bei 18 ° und 735 mm Druck 15,4 cm N.

Für die Formel C_{17} H_{14} N_4O:

Berechnet:	Gefunden:
C = 70,3 %	C = 70,1 %
H = 4,8 %	H = 4,3 %
N = 19,3 %	N = 19,1 und 19,7 %

Oxim.

Diketodihydronaphtopyrazol wurde in verdünnter Natronlauge gelöst, mit einer wässerigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin versetzt und auf dem Wasserbade ca. 6 Stunden erwärmt, dann erkalten gelassen und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Das entstandene Oxim fiel gelblich weiss aus, wurde aber nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und mehrmaligem Umkrystallisieren aus Pyridin, das auch hier das beste Lösungsmittel ist, rein weiss und schmolz constant bei 276 ° unter Zersetzung; seine Löslichkeitsverhältnisse sind der Ursubstanz ähnlich; in heissem Eisessig und Pyridin löst es sich am besten.

0,2140 gr (aus Pyridin unter Wasserzusatz umkrystallisiert) lieferten 0,4467 CO_2 und 0,0436 H_2O,
0,2468 gr gaben 0,5100 CO_2 und 0,0900 H_2O.
0,204 gr gaben bei 19° und 738 mm Druck 33,4 ccm N
0,1555 gr „ „ 20° „ 734 „ „ 25,2 „ „
0,1053 gr „ „ 20° „ 733 „ „ 17,2 „ „
0,127 gr „ „ 18° „ 733 „ „ 20,8 „ „
0,2972 gr verloren bei 105° 0,0214 gr.

Für die Formel: $C_{11} H_9 N_3 O_2 + H_2O$:

Berechnet:	Gefunden:
C = 56,6 %	56,9; 56,35 %
H = 4,7 %	2,0; 4,05 %
N = 18,0 %	18,2; 17,99; 18,0; u. 18,2 %
H_2O = 7,7 %	7,2 %.

Oxydations- und Reduktionsversuche.

Sämmtliche in dieser Hinsicht angestellten Versuche führten zu keinem Resultate; auch bei Anwendung der stärksten Oxydations- und Reduktionsmittel wurde die angewandte Menge der Substanz fast quantitativ wieder zurückgewonnen.

Ebenso hatte die Addition von Brom und Chlor nicht den gewünschten Erfolg. Brom wurde sowohl in Chloroformlösung als in Dampfform unter dem Uhrglas bei gewöhnlicher Temperatur als auch im zugeschmolzenen Rohre bei 100° anzulagern versucht. Es entsteht ein intensiv roter Körper, der jedenfalls ein lockeres Additionsprodukt ist, weil er nach dem Liegen an der Luft oder nach dem Auswaschen mit

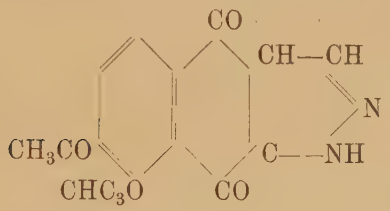
Alkohol und Aether farblos wird und in die ursprüngliche Substanz übergeht; den gleichen negativen Erfolg hatte die Anlagerung von Chlor, das gelöst in Tetrachlorkohlenstoff und mehrere Tage dem Sonnenlichte ausgesetzt ohne Einwirkung blieb.

Spaltungsversuche.

Versuche, den Körper zu spalten, wurden mit verdünnten Mineralsäuren in der Kälte wie in der Wärme bei längerer Dauer der Einwirkung, durch unterchlorige und unterbromige Säure ebenfalls kalt und warm versucht, hatten aber nie den gewünschten Erfolg.

Einwirkung von Diazomethan auf Diacetyl-Naphtazarin.

Diacetyldioxydiketdihydronaphtopyrazol



Vermischt man molekulare Mengen Diacetylnaphtazarin (3 gr gelöst in der Kälte in Chloroform) und Diazomethan (in ätherischer Lösung aus 3 ccm Nitrosomethylurethan [1]) unter starkem Kühlen miteinander so geht die gelbe Farbe der Lösungen in dunkelrot über, wobei eine mässige Stickstoffentwicklung auch durch sehr niedrige Temperatur nicht ganz zu vermeiden ist. Nach einigen Stunden scheiden sich aus der Mischung gelblich weisse Krystalle ab, die aber erst nach 1—2 Tagen abfiltriert werden; dadurch können sie vor Zersetzung geschützt werden, was eintritt, wenn sie 2—3 Stunden nach ihrer Ausscheidung schon abfiltriert werden.

Das Filtrat liefert mit Ligroin versetzt zwar noch eine beträchtliche Menge Substanz, die aber nur noch sehr wenig stickstoffhaltiges Reaktionsprodukt enthält. Die Ausbeute an verwendbarem Additionsprodukt beträgt 50—60 % der Theorie.

[1]) Mehr auf einmal zu verarbeiten ist nicht ratsam, da die Ausbeute schlechter wird.

Es löst sich ziemlich schwer in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Aceton etc.; leicht dagegen in heissem Eisessig und sehr leicht in warmem Pyridin. In Alkali löst es sich in der Kälte nur sehr langsam, leicht dagegen in der Wärme — wahrscheinlich unter Verseifung — mit violetter Farbe und lässt aus dieser alkalischen Lösung durch Ansäuren mit verdünnten Mineralsäuren das Verseifungsprodukt hellrot ansfallen. Aus seiner Lösung in Benzol oder Chloroform fällt es durch Ligroin fast quantitativ wieder aus. Zur Analyse wurde es mehrere Male bis zum constanten Schmelzpunkt 175 ° aus Aceton umkrystallisiert.

0,2005 gr gaben 0,4135 gr CO_2 und 0,0630 H_2O
0,2295 gr „ 0,479 gr „ „ 0,0712 „
0,1515 gr lieferten 11,6 cbcm Stickgas bei 19 ° und 748 mm Druck.

Für die Formel: $C_{15}H_{12}N_2O_6$:

Berechnet:	Gefunden:
C = 56,96 %	56,4; 56,90 %;
H = 3,8 %	3,4; 3,4 %;
N = 8,86 %	8,6 %.

Wegen der Schwierigkeit, grössere Mengen dieses Diacetyldioxydiketodihydronaphtopyrazol rein zu erhalten, wurde für die anzustellenden Oxydationsversuche stets die Triacetylverbindung dargestellt, welche leichter rein und schöner krystallisiert zu erhalten war.

Triacetylverbindung.

Dieses wird leicht durch Auflösen von 1 T. Diacetyldioxydiketodihydronaphtopyrazol in 10 T. warmen Essigsäureanhydrids erhalten. Nach dem Erkalten wurde mit Alcohol versetzt und einige Stunden stehen gelassen. Es hinterblieb eine gelbe Krystallmasse, die sich leicht in warmem Eisessig löste und daraus durch Wasserzusatz in schönen, gelbgrünen Nadeln krystallisierte. Schmelzpunkt 165—166°.

Ausbeute ca. 80 % der Theorie.

Setzt man bei dieser Darstellungsweise zur Lösung in Essigsäureanhydrid etwas geschmolzenes essigsaures Natrium, so geht die Farbe der Lösung sofort von gelb in grün über; jedoch erhält man nach der Behandlung mit Wasser ein Produkt, das durch Lösen in Aceton und Kochen mit Tierkohle gelbgrün wird und ebenfalls bei 165° schmilzt; doch ist die Ausbeute sehr schlecht; nur etwa 20 % der Theorie.

0,1933 gr aus Eisessig umkrystallisiert, gaben 0,4073 CO_2 und 0,0616 H_2O.

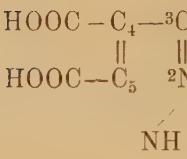
0,1540 gr lieferten 11 cbcm Stickgas bei 20° und 743 mm Druck.

0,1974 gr lieferten 14,8 cbcm Stickgas bei 19° und 736 mm Druck.

Für die Formel C_{17} H_{14} N_2 O_7:

Berechnet:	Gefunden:
C = 56,98	57,4 %
H = 3,8	3,5 %
N = 7,8	7,98; 8,3 %.

Pyrazol 4. 5. dicarbonsäure.



1. *Aus Triacetyldioxydiketodihydronaphtopyrazol.*

Entgegen dem Verhalten von *Diketobenzotetrahydrodipyrazol* und *Diketodihydronaphtopyrazol* gegen Oxydationsmittel lässt sich *Triacetyldioxydiketodihydronaphtopyrazol* leicht oxydiren und zwar sowohl mit Permanganat in alkalischer Lösung als auch durch gelindes Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure.

5 gr Triacetyldioxydiketodihydronaphtopyrazol wurden in verdünnter Kalilauge in der Wärme gelöst, erkalten gelassen und unter Kühlen allmählich mit 4 % iger Permanganatlösung versetzt. Die violettrote alcalische Lösung wurde nach kurzer Zeit grün, schliesslich fast farblos. Hierauf wurde etwas Permanganat im Ueberschuss zugegeben und 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach dieser Zeit war die rote Farbe nicht mehr verschwunden und somit die Reaktion beendet. Daher wurde mit Alkohol entfärbt, vom ausgefallenen Mangansuperoxyd abfiltriert, dieses 2—3 mal mit Wasser ausgekocht und die abfiltrierten Waschwasser mit dem ersten Filtrate auf ein kleines Volumen eingedampft. Aus Letzterem wurde nach dem Neutralisieren mit Salpetersäure durch Silbernitrat das Silbersalz gefällt, dieses dann gut ausge-

waschen, mit Wasser angeschüttelt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. — Ein Versuch, das Silbersalz durch Schütteln mit Salzsäure zu zerlegen, hatte nicht den gewünschten Erfolg, da die Umsetzung auch im Schüttelapparat nur sehr langsam stattfand und die Ausbeute schlechter wurde. — Das Filtrat vom Schwefelsilber hinterliess nach dem Eindampfen ein weisses, schwach gelb gefärbtes Pulver. Dasselbe war unlöslich oder schwer löslich in fast allen gewöhnlichen organischen Solventien, in Alkohol löste es sich nur schwer, krystallisirte daraus nur wenig durch Zusatz von Aether. In Wasser löste es sich leicht in der Wärme, konnte aber aus dieser Lösung nicht krystallisiert erhalten werden, sondern fiel in der Kälte als eine eiweissartige Gallerte aus, die das ganze Gefäss erfüllte. Schön krystallisiert in langen, büschelförmigen Nadeln liess es sich erhalten durch Erwärmen mit der ca. 100fachen Menge von 1 Teil Salpetersäure und 2 Teilen Wasser. Nach wiederholtem Umkrystallisieren und Auswaschen mit Wasser, Alcohol und Aether schmolz es constant bei 249—250°. Die Ausbeute betrug nur ca. 0,5 gr = 10 % des angewandten Triacetyldioxydiketodihydronaphtopyrazols.

Bessere Ausbeute wurde erhalten durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, worin sich das Triacetyldioxydiketodihydronaphtopyrazol bei gelindem Erwärmen allmählich löste. Nach dem Erkalten schieden sich aus dieser Lösung, wenn sie weder zu concentriert noch zu verdünnt ist, weisse Krystalle ab, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünnter Salpetersäure rein waren und bei 249—250° schmolzen. Die Ausbeute betrug hiebei etwa 30 % der angewandten Substanz = ca. 60 % der Theorie.

Das erhaltene Oxydationsprodukt erwies sich als eine Säure, da es sich in Soda schon in der Kälte unter Kohlensäureentwicklung löste. Die wässerige Lösung reagirte sauer. Nach der Analyse liegt die *Pyrazol 4. 5. dicarbonsäure* vor.

Die Knorr'sche Pyrazolreaktion[1]) gab sie nicht, da diese nur für am Stickstoff phenylierte Derivate charakteristisch ist.

Die Säure enthält ein Molekül Krystallwasser.

0,2050 gr gaben 0,2664 CO_2 und 0,0662 H_2O.

0,1973 gr „ 0,2503 CO_2 „ 0,0643 H_2O.

0,2815 gr lieferten bei 13° und 741 mm Druck 38,4 ccm Stickgas.

0,137 gr lieferten bei 11° und 743 mm Druck 19,4 ccm Stickgas.

0,1120 gr verloren bei 100° 0,0106 gr H_2O.

0,1210 gr „ „ 120° 0,0140 gr H_2O.

Für die Formel $C_5 H_4 N_2 O_4 + H_2O$:

Berechnet:	Gefunden:
C = 34,5 %	C = 35,4; 34,4 %
H = 3,4 %	H = 3,3; 4,0 %
N = 16,09 %	N = 15,7; 16,4 %
H_2O = 10,3 %	H_2O = 9,46; 11,5 %.

2. *Aus Dihydropyrazol 4 5. dicarbonsäuremethylester:*

Um zur Pyrazol 4. 5. dicarbonsäure aus dem von v. Pechmann[1]) aus Diazomethan und Fumarsäureester dargestellten Dihydropyrazol 4. 5. dicarbonsäuremethylester zu gelangen, wurde dieser Ester erst in den

[1]) Ber. 27, 1890.

[1]) Ann. 238, 200.

Pyrazol 4. 5. dicarbonsäureester durch Oxydation mit Brom übergeführt, dessen Darstellung und Eigenschaften weiter unten beschrieben werden sollen. Aus diesem Ester wurde dann die Pyrazol 4. 5. dicarbonsäure durch Lösen in verdünnter Natronlauge, schwaches Erwärmen und Ausfällen mit verdünnter Salpetersäure gewonnen. Sie stimmte in ihrem Verhalten vollständig mit der durch Oxydation von Triacetyldioxydiketodihydronaphtopyrazol dargestellten Säuren überein und schmolz aus verdünnter Salpetersäure umkrystallisiert ebenfalls bei 249—250°. Namentlich zeigte sie auch das charakteristische Erstarren ihrer concentrierten Lösungen in Wasser oder zu verdünnten Säuren zu eiweissähnlicher Gallerte.

0,1930 gr gaben 0,2493 CO_2 und 0,0550 H_2O.

0,1630 gr „ bei 13° und 737 mm Druck 21,8 ccm Stickgas.

0,1376 gr verloren bei 120° 0,0146 H_2O.

0,0874 gr „ „ 120° 0,0950 H_2O.

Für die Formel $C_5 H_4 N_2 O_2 + H_2O$:

Berechnet:	Gefunden:
C = 34,5 %	C = 35,2 %
H = 3,4 %	H = 3,2 %
N = 16,09 %	N = 15,9 %
H_2O = 10,3 %	H_2O = 10,6; 10,8 %.

Pyrazol 4. 5. dicarbonsäuremethylester.

In die Chloroformlösung des aus Diazomethan und Fumarsäuremethylester dargestellten Dihydropyrazol 4. 5. dicarbonsäuremethylesters (1 Mol.) wurde die berechnete Menge Brom (2 Atome), ebenfalls in Chloroform gelöst, eingetragen; es erfolgte starke Selbsterwärmung, lebhafte Bromwasserstoffentwicklung und nahezu vollständige Entfärbung; durch Einstellen in kaltes Wasser wurde die Reaktion etwas gemässigt. Nach dem freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels blieb eine gelblich weisse Krystallmasse zurück, die mit Soda in der Kälte versetzt wurde; ein beträchtlicher Teil ging in Lösung und bestand fast ausschliesslich aus bereits durch Verseifung mit Bromwasserstoffsäure entstandener Pyrazol 4. 5. dicarbonsäure, der ungelöst gebliebene Teil erwies sich nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser als *Pyrazol 4. 5. dicarbonsäuremethylester*; derselbe ist leicht löslich in fast allen organischen Solventien, besonders in Methyl und Aethylalcohol, leicht in heissem Aether, woraus er wie aus Wasser in langen atlasglänzenden Nadeln krystallisiert. Sein Schmelpunkt liegt bei 139 °.

0,1234 gr (aus Aether umkrystallisiert) gaben 0,2056 CO_2 und 0,0515 H_2O.

0,2500 gr (aus Wasser umkrystallisiert) gaben 0,4156 CO_2 und 0,1015 H_2O.

0,1492 lieferten bei 13,4° und 726 mm Druck 19,7 ccm N.

0,136 lieferten bei 11,6° und 725 mm Druck 18,2 ccm N.

Für die Formel $C_7 H_8 N_2 O_4$:

Berechnet:	Gefunden:
C = 45,6 %	C = 46,1; 45,3 %
H = 4,3 %	H = 4,6; 4,5 %
N = 15,2 %	N = 14,87; 10,2 %.

Pyrazol.

1 gr der bei 120° entwässerten Pyrazol 4. 5. dicarbonsäure wurde in einer kleinen Retorte schwach erwärmt; anfangs entwichen Ströme von Kohlendioxyd, dann weisse Nebel, die sich in der Vorlage als gelblich weisses Pulver ansetzten, schliesslich ein schwach gelb gefärbtes, baldigst erstarrendes Oel. Dasselbe wurde in niedrig siedendem Ligroin gelöst und diese Lösung freiwillig verdunsten gelassen. Es hinterblieben prächtig glasglänzende Prismen von eigentümlichem Geruch. Ihr Schmelzpunkt lag bei 69—70°. Die wässerige Lösung zeigte neutrale Reaktion. Das Pikrat schmolz bei 160°. Mercurichlorid oder Silbernitrat und Ammoniak gaben weisse Niederschläge. Die Ausbeute betrug nur ungefähr 0,2 gr.

Nach obigen Eigenschaften sind diese Krystalle vollständig identisch mit dem von Buchner[1]) entdeckten Pyrazol, das auch in neuerer Zeit von v. Pechmann[2]) aus Acetylen und Diazomethan dargestellt wurde.

[1]) Ber. 22, 846, 2165. Ann. 273, 256.
[2]) Ber. 31, 2950.

Inhalt.

Seite

Einleitung 7

I.

Ueber die Einwirkung von Diazomethan auf aromatische Nitroso- und Isonitrosoverbindungen, und das Verhalten von Nitrosophenol gegen Jodmethyl und Kali 15

Theorethisches 15

Constitution der neuen Verbindungen 19

Experimentelles 27

Einwirkung von Diazomethan auf Nitrosophenol . . . 27

1. p. Dioxy-Glyoxim-N-phenyläther 27

Spaltung durch verdünnte Säuren 29

Spaltung durch Phenylhydrazin 30

2. Chinonoximmethyläther 31

Einwirkung von Jodmethyl und Kali bezw. Natriummethylat auf Nitrosophenol 32

Einwirkung von Diazomethan auf die drei isomeren Nitrosonaphtole 34

Einwirkung von Diazomethan auf die beiden stereoisomeren Benzaldoxime 36

Einwirkung von Diazomethan auf Nitrosoacetophenon . 37

Einwirkung von Diazomethan auf Nitrosodibenzoylmethan 37

Einwirkung von Jodmethyl und Natriummethylat auf Nitrosodibenzoylmethan 39

Einwirkung von Diazomethan auf Chinondioxim . . . 39

II.

Ueber die Einwirkung von Diazomethan auf Chinone . . 41

Theoretisches 41

Verhalten und Constitution der neuen Verbindungen . 42

Experimentelles 49

Einwirkung von Diazomethan auf Benzochinon . . . 49

Seite

Diketotetrahydrobenzodipyrazol 49
Diacetylverbindung 52
Silbersalz und Methylester 54
Oxydations- und Reduktionsversuche 55
Spaltungsversuche 56
Einwirkung von Diazomethan auf α-Naphtochinon . . 57
Diketodihydronaphtopyrazol 57
Silbersalz und Methylester 60
Benzoylverbindung 62
Hydrazon 63
Oxim 64
Oxydations- und Reduktionsversuche 65
Spaltungsversuche 66
Einwirkung von Diazomethan auf Diacetyl-Naphtazarin 67
Diacetyl-dioxy-diketodihydronaphtopyrazol 67
Triacetylverbindung 69
Pyrazol 4. 5. dicarbonsäure 70
1. Aus Triacetyldioxydiketodihydronaphtopyrazol 70
2. Aus Dihydropyrazol 4. 5. dicarbonsäuremethylester 72
Pyrazol 4. 5. dicarbonsäuremethylester 74
Pyrazol 75